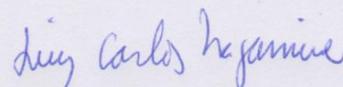


Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas e
multicomponentes: preparação, propriedades e
possíveis aplicações

Vinícius Pena Coto Limeira



Orientador(a): Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo, como requisito parcial
para a obtenção do título de Doutor(a) em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine - Orientador (IFUSP)

Prof(a). Dr(a). Daniel Reinaldo Cornejo (IFUSP)

Prof(a). Dr(a). Laudemir Carlos Varanda (IQSC USP)

Prof(a). Dr(a). Enio Lima Junior (CONICET-Arg)

Prof(a). Dr(a). José Antonio Huamani Coaquira (UnB)

São Paulo
2022

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Limeira, Vinicius Pena Coto

Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas e multicomponentes: preparação, propriedades e possíveis aplicações. São Paulo, 2022.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine.

Área de Concentração: Materiais Magnéticos.

Unitermos: 1. Nanopartículas; 2. Hipertermia; 3. Magnetismo; 4. Espectroscopia Mössbauer; 5. Síntese.

USP/IF/SBI-64/2022

University of São Paulo
Physics Institute

Magnetic Nanoparticles of mixed and multicomponent ferrites: preparation, properties and possible applications

Vinícius Pena Coto Limeira

Supervisor: Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine

Thesis submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine - Supervisor (IFUSP)

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo (IFUSP)

Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda (IQSC USP)

Prof. Dr. Enio Lima Junior (CONICET-Arg)

Prof. Dr. José Antonio Huamani Coaquira (UnB)

São Paulo
2022

Não sei como pareço aos olhos do mundo, mas eu mesmo vejo-me como um pobre garoto que brincava na praia e se divertia em encontrar uma pedrinha mais lisa uma vez por outra, ou uma concha mais bonita do que de costume, enquanto o grande oceano da verdade se estendia totalmente inexplorado diante de mim.

Issac Newton

Dedico esta tese a minha mãe, Matilde, ao meu pai, Eliomar, e ao meu irmão, Diego, que sempre me deram amor, carinho e coragem para perseguir meus sonhos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador Luiz Carlos Camargo Miranda Nagem por ter me dado esta oportunidade, pela paciência e confiança, por estes anos de orientação e passagem de conhecimento. Espero que possamos trabalhar em diversos outros projetos, para continuarmos com as discussões alegres e cheias de idéias.

Agradeço aos professores e aos funcionários do DFMT, que sempre me trataram com respeito em todos esses anos que frequento o departamento.

Agradeço aos técnicos do LMM, Renato, Sérgio, Marcelo, Paulo e Marcos por toda ajuda com os equipamentos, desenvolvimento de peças e bate-papos na hora do café.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Cristalografia, Antônio Carlos e Társis pelas medidas de raios X.

Agradeço ao Professor Flávio Garcia e sua equipe por me receberem no CBPF e me ajudarem com a tomada de dados de magnetização e hipertermia.

Agradeço ao Teobaldo Torres por realizar as medidas de TEM.

Obrigado aos meus colegas de sala, Nicolas, Breno, Gabriele, Luiz pelas discussões e ótima convivência.

Agradeço ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo e aos Professores, pela minha formação em bacharelado.

Agradeço a todos os amigos de dentro e de fora do IFUSP, em especial o time de voleibol, pelos incríveis momentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas, sistemas núcleo@casca e multi-componentes têm sido estudados nos últimos anos devido a suas propriedades diferenciadas e promissoras para aplicações diversas, em especial na biomedicina para tratamento complementar de câncer. Neste trabalho, foram sintetizadas e estudadas nanopartículas do tipo espinélio utilizando um sistema núcleo@casca de ferrita de Co-Zn como núcleo, e ferrita de Cu como casca. As nanopartículas foram sintetizadas através do método de decomposição térmica de materiais organo-metálicos a altas temperaturas, que garante alto controle dos tamanhos produzidos com estreita largura na distribuição de tamanhos. As partículas sintetizadas possuem a estequiometria nominal $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, onde $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1 . A caracterização estrutural foi realizada utilizando imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Dessa caracterização, foram encontradas partículas bem cristalinas com diâmetros entre 11.4 e 13.7 nm, com formas facetadas (hexagonais) e esféricas. As estequiometrias reais e as distribuições catiônicas no núcleo e na casca foram determinadas pelos ajustes por Rietveld dos difratogramas de raios X. As caracterizações magnéticas foram realizadas através de medidas de Magnetização versus campo entre 5 K e 300 K, magnetização versus temperatura (FC-ZFC), espectroscopia Mössbauer (EM) com campo aplicado de 4 T e 12 T e medidas de hipertermia magnética em álcool. Também foram utilizadas medidas de DLS em álcool para estimar o diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas e medidas de termogravimetria para estimar a quantidade de material orgânico na superfície das nanopartículas. O comportamento da magnetização de saturação a 300 K em função da concentração de Cu da casca foi interpretado no modelo de Yafet-Kittel onde foram obtidos os ângulos de inclinação da sub-rede B correspondente ao núcleo e a casca, sendo que estes resultados foram discutidos comparando com os ângulos de inclinação dos sítios B obtidos dos ajustes Mössbauer a 12 T. A razão das populações dos sítios de Fe (B/A) obtidos através do Mössbauer foram comparados com aqueles obtidos do Rietveld, permitindo concluir que algumas amostras provavelmente oxidaram no período entre as medidas de raios X e da EM, com a formação de vacâncias no sítio B, principalmente na casca. Os valores de SPA variaram bastante com a concentração de Cu na casca, onde o maior valor observado foi de 29 W/g para a amostra $x=0.75$. Para identificar os mecanismos predominantes no aquecimento do SPA, foi utilizado o diagrama de equipotenciais de SPA, levando em conta

as propriedades das partículas extraídas das diversas caracterizações. Estes resultados foram discutidos e algumas discrepâncias foram entendidas através da comparação das energias associadas ao efeito dipolar em comparação com os termos Zeeman e energias anisotrópicas.

Palavras-Chave: Nanopartículas Magnéticas, Nanopartículas núcleo@casca, Anisotropia Magnética, Superparamagnetismo, Hipertermia Magnética.

Abstract

Magnetic nanoparticles of mixed ferrite, core@shell systems and multicomponents have been studied in the last years due to its remarkable and promising properties for various applications, especially in biomedicine for complementary cancer treatment. In this work, nanoparticles (NPs) of core@shell spinels were synthesized and studied, using cobalt-zinc ferrite and copper ferrite as core and shell, respectively. The nanoparticles were synthesized using the thermal decomposition at high temperatures from the organic-metallic precursors. This synthesis method allows good control of the particle size and results in narrow distribution of size. Nominal stoichiometries were $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.0 . The structural characterizations were performed using images obtained from transmission electron microscopy and X-ray diffraction. These results showed particles with diameters between 11.4 and 13.7 nm and faceted (hexagonal) and spherical shapes. The real stoichiometries and cationic distributions were obtained using the Rietveld refinement of the X-ray spectra. Magnetic characterizations were performed using magnetization versus applied field ($5\text{ K} < T < 300\text{ K}$), magnetization versus temperature (FC-ZFC), In-field Mössbauer spectroscopy (ME) at 4 T and 12 T and magnetic hyperthermia using alcohol. DLS measurements of NPs in alcohol were used to estimate their hydrodynamic diameters and thermogravimetric analysis to estimate the organic material on the nanoparticles' surface. The saturation magnetization behavior at 300 K as function of the Cu content was interpreted through the Yafet-Kittel model, where the inclination angles of the B sites for the core and shell for all samples were obtained. This results were compared to the spin canting angles of the B sites for the iron, obtained from the analysis of fits of the ME at 12 T. The area ratio of the Fe sites (B/A) obtained through the ME were compared with the values obtained by the Rietveld refinement. Disagreement between these data to some samples allowed us to conclude that they were oxidized over time, with the formation of vacancies in B sites to keep the charge balance, mainly for the shell. The SPA values present reasonable variations with Cu concentration. The maximum value observed for the SPA was 29 W/g for the sample $x=0.75$. In order to identify the predominant mechanisms in the heating process of the SPA and for a better understanding of these variations, the diagram of SPA equipotentials was used, in which it was taken into account the particle properties extracted from the characterization analyses. All the results were discussed and some

discrepancies were better conceived through the comparison of the dipole energies with the Zeeman and the anisotropy energies.

Keywords: Magnetic Nanoparticles, Core@Shell Nanoparticles, Magnetic Anisotropy, Superparamagnetism, Magnetic Hyperthermia.

Lista de Figuras

1.1	Esquema do comportamento da susceptibilidade em função da temperatura e organização dos momentos magnéticos. Figura adaptada de [15].	3
1.2	Curva de histerese, magnetização(M) por campo magnético aplicado(H), onde M_S é a magnetização de saturação, M_r é a magnetização remanente, H_s é o campo de saturação e H_c é o campo coercivo.	4
1.3	Esquemas representativos a) da configuração do ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento magnético da partícula e b) da barreira de energia anisotrópica.	9
1.4	Representação da célula unitária da estrutura do espinélio, destacando os sítios A e B com a representação de AB_2O_4 . Figura retirada de [33].	16
2.1	Esquema para difração de Bragg para planos separados por uma distância d , onde S_0 é o feixe incidente e S_1 é o difratado. Figura retirada de [25].	26
2.2	Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão. Figura retirada de [26].	28
2.3	Esquema de PPMS DynaCool. Figura retirada de [27].	30
2.4	Arranjo experimental para as medidas de Hipertermia magnética. Figura adaptada de [23].	32
3.1	Esquema do equipamento utilizado para a síntese das NPs.	34
3.2	Medida de TGA para uma amostra de $Zn(acac)_2$. A linha vermelha indica a temperatura na qual não há mais água na amostra.	35
3.3	Medida de TGA para a amostra com $x = 0.25$, através do gráfico massa relativa versus temperatura.	37

4.1	Imagens de TEM das amostras, seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos, bem como os diâmetros médios obtidos através dos ajustes.	39
4.2	Mosaico de imagens de a) TEM em alta resolução para a amostra de $x=0.75$, onde o retângulo vermelho indica a região na qual foi realizada a FFT; b) FFT inserção dentro da figura representa a FFT inversa, onde os círculos vermelhos indicam as regiões onde foram realizadas a FFT inversa; c) FFT inversa, na qual a distância estimada entre os planos é de 0.49 nm e a direção dos planos (111) indicada pela flecha vermelha. . . .	40
4.3	Difrações de raios X do núcleo ($\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e para os sistemas núcleo-casca, onde a casca com a estequiometria nominal ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1) . Os dados são apresentados pelos círculos pretos, as linhas vermelhas e azuis representam os ajustes obtidos pelo refinamento de Rietveld e as diferenças entre as medidas e os ajustes, respectivamente. Sobre cada uma das figuras são descritas a estequiometria obtidas através dos ajustes Rietveld.	42
4.4	Parâmetros de Rede extraídos dos refinamentos de Rietveld em função da concentração de Cu.	45
4.5	Distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das nanopartículas obtidas por DLS para a amostra núcleo, onde as medidas representadas pelas linhas foram obtidas na seguinte ordem cronológica: preto, vermelho e azul. . .	46
4.6	Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (círculos) das amostras para a temperatura de 300 K e ajustes da magnetização através da função de Langevin (linhas vermelhas).	48
4.7	Momentos magnéticos teóricos (usando o modelo de Néel) e experimental, onde foram utilizadas as informações obtidas do refinamento de Rietveld no modelo.	50
4.8	Curvas de magnetização das amostras para as temperaturas entre 5 K e 300 K, e respectivas ampliações das partes centrais das curvas (inserções dentro das figuras).	53

4.9	Medidas de magnetização em função da temperatura nos modos <i>Zero Field-Cooling</i> (ZFC) e <i>Field-Cooling</i> (FC), para as amostras de núcleo, e núcleo-casca com $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.00	56
4.10	$Tf(T_B)$ em função de T para as amostras núcleo, núcleo@casca com $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.0 e seus respectivos ajustes obtidos pela função log-normal (linhas vermelhas).	58
4.11	Magnetização remanente reduzida (M_R/M_S) em função da temperatura para todas as amostras.	61
4.12	Curvas de campo coercivo em função da temperatura (símbolos) e seus respectivos ajustes (linhas) utilizando a equação 1.26.	62
4.13	Anisotropia efetiva em função da temperatura para as amostras obtidas a partir de $H_c(T)$ (linhas). As estrelas azuis e os asteriscos vermelhos são as anisotropias efetivas médias obtidas da temperatura de bloqueio média e da temperatura máxima da curva ZFC, respectivamente. Estas temperaturas são indicadas com flechas azuis e vermelhas, respectivamente.	64
4.14	Medidas dos Espectros Mössbauer (símbolos) e respectivo ajuste (linha cheia preta) a 80 K com $B_{apl}=12$ T. As linhas coloridas representam os sub-espectros dos diferentes sítios.	65
4.15	Medidas dos Espectros Mössbauer (símbolos) e respectivo ajuste (linha cheia preta) a 80 K com $B_{apl}=4$ T. As linhas coloridas representam os sub-espectros dos diferentes sítios.	68
4.16	Medidas dos Espectros Mössbauer (símbolos) e respectivo ajuste (linha cheia preta) a 80 K sem campo aplicado ($B_{apl}=0$ T). As linhas coloridas representam os subespectros dos diferentes sítios.	69
4.17	Curvas de Campo Hiperfino($B_{h,f}$) por campo aplicado($B_{Apl.}$) para as amostras. Os símbolos representam os sítios A(símbolos pretos), B ₁ (símbolos vermelhos), B ₂ (símbolos azuis) e B ₃ (símbolos verdes) para o núcleo e casca.	74
4.18	Curvas de desvio isomérico e campo hiperfino em função da concentração de Cu na casca.	75

4.19	Medidas dos Espectros Mössbauer (símbolos) com $B_{apl}=0$ a temperatura ambiente (300K).	76
4.20	Medidas de hipertermia magnética das nanopartículas suspensas em álcool etílico, onde os símbolos representam as medidas e as linhas vermelhas, os ajustes.	78
4.21	Diagrama dos mecanismos da relaxação magnética. Os símbolos abertos representam os dados obtidos com a anisotropia dependente da temperatura e os símbolos preenchidos são os obtidos utilizando a anisotropia constante com a temperatura para as amostras suspensas em Etanol. As linhas tracejadas azul e vermelha separam as regiões, onde cada mecanismo de relaxação é dominante. A linha preta representa a condição ótima para que o SPA seja máximo ($2\pi f\tau = 1$). A linha tracejada verde representa a equação 4.10.	79
4.22	Energia Zeeman(E_z), Energia de Anisotropia(E_k) e Energia de Dipolo(E_d) em função da concentração de Cobre na casca. Os símbolos em preto representam E_z , em vermelho E_k , e em azul E_d	83

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades de algumas ferritas a temperatura ambiente. Os tipos de espinélio I, para invertido e N, para normal, o parâmetro de rede(a), massa específica(μ), temperatura de Curie(T_N) ou de Néel(T_N), magnetização de saturação(M_S) e constante de anisotropia(K_u). Valores retirados de [16, 17].	16
3.1	Valores das quantidades de precursores, em mmol, utilizados na síntese da casca com a composição nominal $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.	34
4.1	Estequiometrias das amostras obtidas através do refinamento de Rietveld e parâmetro de inversão(δ) para a casca.	41
4.2	Diâmetros médios das NPs obtidos através das técnicas de TEM e XRD.	43
4.3	Parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld, parâmetro da célula unitária (a), densidade (ρ), razão entre volume da casca e volume total (R_{V_s/V_T}), razão entre a ocupação dos íons de Fe entre os sítios B e A (B/A), χ^2 e o fator de confiabilidade do refinamento (GOF). Os valores de ρ , com exceção da amostra núcleo, referem-se as densidades das cascas.	44
4.4	Diâmetro hidrodinâmico médio (D_{hidr}) e Polidispersão obtidos de medidas de DLS.	47
4.5	Parâmetros utilizados no ajuste das curvas de magnetização a 300 K através da equação de Langevin, utilizando um sistema de distribuição de tamanhos log-normal. Estes parâmetros são: magnetização de saturação (M_S), centro da distribuição de tamanhos (d_{mag}^c), largura de distribuição (σ) e média da distribuição ($\langle d_{mag} \rangle$).	49
4.6	Momentos magnéticos por fórmula unitária experimental (n_B^{exp}) e teórico (n_B^{teo}) obtidos para o núcleo e para as amostras casca@núcleo.	52

4.7	Valores dos campos coercivos (H_c), magnetizações de saturação (M_S) a 5 e 300 K, constante de anisotropia efetiva (K_{eff}^{5K}) extraídos das análises das curvas de $M(H)$ a 5 K e 300 K, e a constante de anisotropia K_1 para as temperaturas 5 K e 300 K obtidos do parâmetro b da aproximação a saturação.	54
4.8	Valores de temperatura máxima (T_{max}), temperatura de bloqueio média ($\langle T_B \rangle$), constantes de anisotropias efetivas extraídas de T_{max} ($K_{eff}^{T_{max}}$) e constante de anisotropia efetiva ($K_{eff}^{\langle T_B \rangle}$) extraída da temperatura de bloqueio média e a largura da distribuição log-normal (σ).	59
4.9	Parâmetros $K_{eff}(0)$ e B obtidos dos ajustes das curvas de campo coercivo em função da temperatura, Figura 4.12.	63
4.10	Parâmetros utilizados para os ajustes dos espectros Mössbauer com campo aplicado de 12 T, com quatro sub-espectros para o núcleo (3 sextetos e 1 dubleto), e cinco subespectros para os sistemas núcleo/casca (4 sextetos e 1 dubleto). Os parâmetros são os desvios isométricos (δ), campos quadrupolares (ε), campos hiperfinos (B_{hyf}), áreas relativas dos sub-espectros ($\hat{Área}$) e θ são os ângulos entre os momentos magnéticos do respectivo sítio com a direção do campo magnético aplicado.	66
4.11	Parâmetros utilizados para os ajustes dos espectros Mössbauer com campo aplicado de 4 T, com quatro sub-espectros para o núcleo (3 sextetos e 1 dubleto), e cinco sub-espectros para os sistemas núcleo/casca (4 sextetos e 1 dubleto). Os parâmetros são os desvios isométricos (δ), campos quadrupolares (ε), campos hiperfinos (B_{hyf}), áreas relativas dos sub-espectros ($\hat{Área}$) e θ são os ângulos entre os momentos magnéticos do respectivo sítio com a direção do campo magnético aplicado.	70
4.12	Parâmetros utilizados para os ajustes dos espectros Mössbauer sem campo aplicado (0 T), com quatro subespectros para o núcleo (3 sextetos e 1 dubleto), e cinco subespectros para os sistemas núcleo/casca (4 sextetos e 1 dubleto). Os parâmetros são os desvios isométricos (δ), campos quadrupolares (ε), campos hiperfinos (B_{hyf}), áreas relativas dos subespectros ($\hat{Área}$) e θ são os ângulos entre os momentos magnéticos do respectivo sítio com a direção do campo magnético aplicado.	71

4.13	Parâmetros obtidos através razão das populações dos sítios B/A da espectroscopia Mössbauer e da razão entre as ocupações de Fe nos sítios do refinamento de Rietveld.	73
4.14	Valores de SPA das amostras dispersas em Álcool Etilico, com campo aplicado de 200 Oe e frequência de 307 kHz.	79
4.15	Valores de Volumes magnéticos (V_{mag}) e hidrodinâmicos, experimentais (V_{hidr}^{exp}) e teóricos (V_{hidr}^{teo}).	81
4.16	Valores de ξ , h e κ calculados para todos os sistemas de nanopartículas. .	82
4.17	Valores de S e frequência otimizada(f^*) determinados para os pontos no diagrama considerando os valores teóricos (S_{teo} e f_{teo}^*) e experimentais (S_{exp} e f_{exp}^*) para os volumes hidrodinâmicos extraídos da equação 4.11.	84

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Magnetismo e propriedades magnéticas	1
1.1.1	Anisotropia Magnética	5
1.1.2	Superparamagnetismo	8
1.1.3	Interações Interpartículas	13
1.2	Estrutura das Ferritas	15
1.3	Princípio da absorção de potência	17
1.4	Espectroscopia Mössbauer	19
1.4.1	Interações Hiperfinas	20
1.5	Sistemas de nanopartículas Núcleo-Casca	21
1.6	Estrutura da Tese	22
1.7	Objetivos do Projeto	23
2	Técnicas Experimentais	25
2.1	Caracterização Estrutural	25
2.1.1	Difração de Raios X	25
2.2	Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM)	27
2.3	Caracterização Composicional	29
2.3.1	Análise Termogravimétrica	29
2.4	Caracterização Magnética	30

2.4.1	PPMS	30
2.4.2	Protocolo ZFC-FC	31
2.5	Hipertermia Magnética	31
3	Preparação e Caracterização das Nanopartículas	33
3.1	Síntese de nanopartículas	33
4	Resultados e Discussões	38
4.1	Caracterização estrutural e morfológica	38
4.1.1	Análise TEM	38
4.1.2	Análise XRD	41
4.1.3	Análise de medidas de Espalhamento dinâmico da Luz	46
4.2	Curvas Magnetização à Temperatura Ambiente	47
4.3	Magnetização em função da Temperatura	52
4.4	Espectroscopia Mössbauer	64
4.5	Hipertermia Magnética	77
5	Conclusão	85

Capítulo 1

Introdução

Os estudos de materiais nanoestruturados está crescendo fortemente nas últimas décadas devido as aplicações tecnológicas desses materiais em armazenamento de informações, desenvolvimento de semicondutores, baterias, transporte de fármacos, tratamento de câncer via hipertermia, entre outros [1, 2, 3]. Elementos nanoestruturados têm suas dimensões na escala nanométrica, entre 1 e 100 nm, em uma ou mais de suas dimensões. Dessas estruturas podemos destacar os filmes-finos, que possuem apenas uma de suas dimensões em escala nanométrica; nanotubos e nanofios, que possuem apenas uma dimensão não nanométrica; as nanopartículas e nanopontos que possuem todas as dimensões na escala nanométrica. Devido aos tamanhos desses sistemas, diversas propriedades físicas são modificadas quando comparadas as propriedades dos materiais massivos, o que os tornam muitas vezes desafiadores para a sua compreensão ou, em muitos casos, apresentando propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico.

Entre esta gama de materiais destacam-se as nanopartículas (NPs) magnéticas devido as suas propriedades e características, como efeitos de superparamagnetismo, funcionalização superficial para transporte de fármacos, efeitos de hipertermia magnética, entre outros. Para a preparação dessas NPs, existem diversos métodos de síntese, os quais podemos citar alguns como a co-precipitação [4], microemulsão e métodos de oxido-redução. O método de decomposição térmica de organo-metálicos [5, 6] pode ser considerado um método muito interessante, visto que são obtidas NPs com uma distribuição estreita de tamanhos, alta cristalinidade e possibilidade de crescimento de óxidos mistos com relativa facilidade.

1.1 Magnetismo e propriedades magnéticas

Nesta seção será apresentado um breve resumo dos conceitos do magnetismo e de algumas propriedades importantes para a compreensão e interpretação dos resultados experimentais abordados nas próximas seções. As propriedades magnéticas de alguns

materiais são descritas em termos dos momentos magnéticos (μ) de seus átomos, que estão relacionados através dos momentos de *spin* (S) e de momentos orbitais (L) dos átomos através da equação $\mu = \gamma(L + g_S S)$, onde γ é o fator giromagnético e $g_S = 2$ é o fator eletrônico. Portanto, a origem do momento magnético atômico é quântico. Um material é composto por uma grande quantidade de átomos o que torna necessário a utilização de uma grandeza que possa levar em conta o comportamento magnético do sistema como um todo. Essa grandeza é a magnetização (\vec{M}), que pode ser descrita como a soma vetorial dos momentos magnéticos por unidade de volume.

É importante definir a magnetização de um material em termos do campo magnético aplicado (H) através da susceptibilidade magnética (χ), que é uma parâmetro adimensional.

$$M = \chi H \tag{1.1}$$

Podemos categorizar os materiais de acordo com a resposta da magnetização devido a um campo externo aplicado, isto é, dependendo do valor, do sinal e do comportamento de $\chi(H)$ tem-se um material diamagnético, anti-ferromagnético, paramagnético, ferrimagnético ou ferromagnético.

Os materiais diamagnéticos, anti-ferromagnéticos e paramagnéticos possuem magnetizações fracas, ou seja, os valores de susceptibilidade magnética são baixos. Uma ressalva é que o valor de χ para os materiais diamagnéticos é negativo. Já os materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos possuem alta magnetização, ou seja uma forte interação entre os momentos magnéticos e o campo aplicado, e portanto valores altos e positivos de susceptibilidade magnética.

O ordenamento magnético dos materiais é um comportamento coletivo mediado por interações interatômicas de origem eletrostática, denominada de interação de troca. A interação de troca leva em conta o acoplamento entre os momentos atômicos dos primeiros vizinhos, e através do princípio de exclusão de Pauli é possível descrever um modelo fenomenológico para as interações de troca utilizando o modelo de Heisenberg. Este modelo é descrito através da Hamiltoniana [88]:

$$H_{ex} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \tag{1.2}$$

onde μ_i e μ_j são os momentos magnéticos de diferentes vizinhos, e J_{ij} é a constante de troca, que está relacionada com a sobreposição dos dois átomos e com a distancia entre os núcleos. Dependendo do valor da constante de troca J_{ij} , o ordenamento magnético pode ser ferromagnético ($J_{ij} > 0$), ou antiferromagnético ($J_{ij} < 0$).

A variação da magnetização de um material magnético em função do campo magnético aplicado é expresso pela curva de histerese, $M(H)$. Esse tipo de curva mostra os aspectos de irreversibilidade da magnetização, bem como a energia necessária para reverter a magnetização. Quando todos os momentos magnéticos estão alinhados observa-se um valor máximo da magnetização, chamada de magnetização de saturação (M_S). A magnetização em geral é sensível a temperatura, onde para os materiais ferromagnéticos, acima de uma determinada temperatura crítica, denominada de temperatura de Curie (T_C), a energia térmica predomina sobre a energia de interação ferromagnética dos átomos, com o material passando a apresentar um comportamento paramagnético, ou seja a susceptibilidade magnética é dependente da temperatura ($\chi(T)$). Como o caráter magnético do material depende da susceptibilidade em função da temperatura pode-se representar graficamente através de $1/\chi$ versus T .

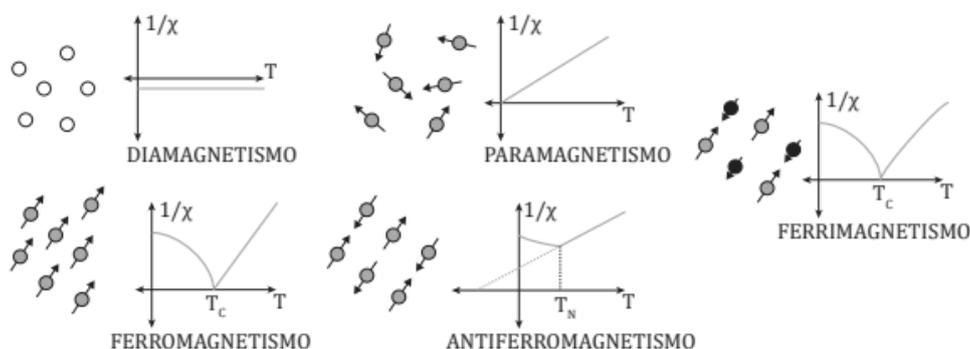


Figura 1.1: Esquema do comportamento da susceptibilidade em função da temperatura e organização dos momentos magnéticos. Figura adaptada de [15].

Na figura 1.1, são esquematizados os comportamentos da susceptibilidade magnética em função da temperatura para os diferentes tipos de caráter magnético dos materiais, bem como o arranjo dos momentos magnéticos.

Na figura 1.2 é apresentado um esquema de uma curva de histerese, onde nela são apresentadas outras grandezas fundamentais nos estudos da magnetização. São elas,

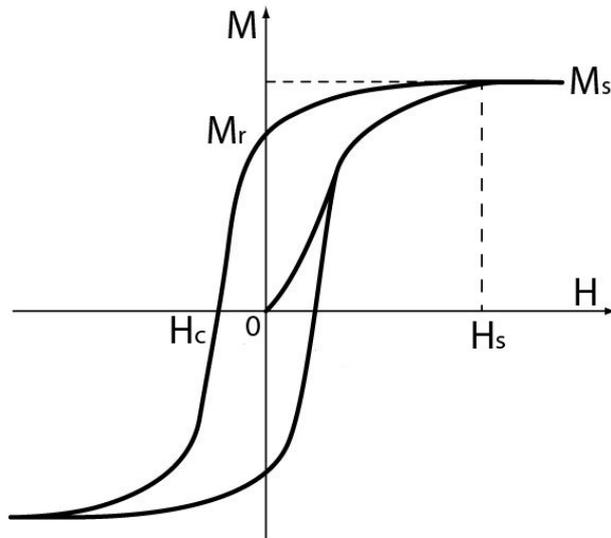


Figura 1.2: Curva de histerese, magnetização (M) por campo magnético aplicado (H), onde M_S é a magnetização de saturação, M_r é a magnetização remanente, H_s é o campo de saturação e H_c é o campo coercivo.

a magnetização remanente (M_r) que é a magnetização a campo zero após o sistema atingir a magnetização de saturação, o campo coercivo (H_c) que é o campo necessário para zerar a magnetização do sistema, e o campo de saturação (H_s) que é campo necessário para atingir a magnetização de saturação do sistema.

Os materiais ferromagnéticos tendem a organizar seus momentos magnéticos em domínios magnéticos com a finalidade de minimizar a energia magnetostática do sistema. Como estas regiões são numerosas e direções de magnetização aleatórias, a magnetização total a campo zero é geralmente nula ou pequena, no estado desmagnetizado. Além disso essas regiões são separadas por paredes de domínios, ou paredes de Bloch, que dificultam a interação de troca entre os átomos na interface da parede.

Ao diminuir o tamanho desses materiais até a escala nanométrica, a formação de multi-domínios magnéticos já não é mais favorável para o sistema devido ao aumento da energia magnetostática, sendo mais energeticamente favorável a formação de um único domínio magnético, já que a energia de troca entre os átomos é menor que a energia magnetostática no sistema.

O tamanho crítico (D_c) [7, 8], no qual ocorre essa mudança de uma estrutura de multidomínios para uma de monodomínio, é obtido através da razão entre as energias

dessas duas estruturas, e depende de cada material. O tamanho crítico é obtido através da relação:

$$D_c = 3,6 \sqrt{\frac{2A_e}{4\pi M_s^2}} \quad (1.3)$$

onde A_e é a constante de troca do sistema magnético e M_s é a magnetização de saturação. Para ferritas de cobalto o diâmetro crítico é da ordem de 40 nm [91].

1.1.1 Anisotropia Magnética

A anisotropia Magnética é uma característica que determina uma orientação preferencial ao alinhamento dos momentos magnéticos do sistema, chamada também de eixo de fácil magnetização. A origem da anisotropia magnética no sistema depende de diversas características tanto morfológicas quanto das interações internas dos átomos. Algumas anisotropias conhecidas são a magnetocristalina (K_{mc}), de forma (K_f), de superfície (K_s) e de magnetoelástica (K_e) [9, 15].

Anisotropia de forma

A anisotropia de forma está ligada ao campo desmagnetizante (H_D) que surge devido a momentos de dipolo não compensados na extremidade do material. Este campo desmagnetizante é contrário ao campo magnético aplicado sobre o material.

A energia desmagnetizante, ou energia magnetostática, pode ser descrita através do número de dipolos não compensados presentes no material, onde esta quantidade depende da forma do material, utilizando a seguinte equação [89]:

$$E_D = -\frac{1}{2}\mu_0 \int \vec{M} \cdot \vec{H}_D dV \quad (1.4)$$

onde a integral é limitada pelo volume do material, V e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

O campo desmagnetizante e a magnetização são linearmente proporcionais no SI

para um material com forma elipsoidal uniformemente magnetizado, através da seguinte expressão:

$$\vec{H}_D = -N_D \vec{M} \quad (1.5)$$

onde N_D é o fator desmagnetizante que depende do formato da amostra e da direção da magnetização.

A energia magnetostática para um material elipsoidal pode ser determinada utilizando a equação 1.4 em termos dos fatores desmagnetizantes (N_i), e das componentes da magnetização (M_i) ao longo dos eixos (x, y, z):

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (1.6)$$

Utilizando a simetria rotacional do elipsoide e o fato de que o tensor desmagnetizante tem traço 1, podemos considerar que $N_{\parallel} + 2N_{\perp} = 1$, resultando que a energia magnetostática pode ser descrita como:

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 N_{\parallel} M^2 V + \frac{1}{4} \mu_0 M^2 V (1 - 3N_{\parallel}) \sin^2(\theta) \quad (1.7)$$

onde θ é o ângulo entre a direção de magnetização e o eixo de simetria rotacional do elipsoide. Desta maneira, a energia é minimizada ao longo do eixo de simetria, passando a ter uma energia de anisotropia uniaxial que depende da forma da amostra.

Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina tem origem nas interações eletrostáticas das cargas pontuais em um arranjo cristalino e dos momentos magnéticos orbitais. A orientação da magnetização preferencial ocorre para um eixo específico do arranjo cristalino, por exemplo, para o cobalto hexagonal, a direção do eixo de fácil magnetização se dá ao longo do eixo cristalino z . A energia é comumente expressa através da expansão da série de potências de $\sin^2 \theta$:

$$E_u(\theta) = K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + \dots \quad (1.8)$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de primeira e segunda ordem, da energia de anisotropia uniaxial, respectivamente. Para alguns sistemas, o primeiro termo $K_1 \sin^2(\theta)$ pode ser suficiente para expressar a energia de anisotropia, nos casos em este é muito maior que o segundo termo.

Quando trata-se materiais ferromagnéticos com estrutura cristalina cúbica, a energia de anisotropia pode ser escrita em termos da expansão em série dos cossenos diretores α_i da magnetização de saturação com relação aos eixos de coordenadas no sistema cartesiano:

$$E_c = K_0 + K_1^c(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2^c(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (1.9)$$

onde $\alpha_1 = \sin \theta \cos \phi$, $\alpha_2 = \sin \theta \sin \phi$ e $\alpha_3 = \cos \theta$, e K_i^c são as constantes de anisotropia cúbica.

Anisotropia de superfície

Com a diminuição dos tamanhos das partículas a razão de aspecto, isto é, proporção da superfície da partícula por volume, aumenta. Esse aumento mostra que os efeitos de superfície se tornam importantes para a análise das propriedades magnéticas do sistema. O efeito que tem mais influência nessas propriedades é a desordem superficial que altera a anisotropia do sistema. A anisotropia superficial aparece quando ocorre uma quebra da simetria cristalina e uma diminuição no número de coordenação na superfície da partícula. As vezes, é interessante separar as anisotropias associadas ao volume daquelas geradas pela superfície.

Assim, a barreira de energia pode ser escrita em termos das anisotropias de volume (K_V) e de superfície (K_S) [11, 12] para uma partícula com simetria esférica:

$$\Delta E = K_{eff}V = K_V V + K_S S \quad (1.10)$$

onde $V = \pi D^3/6$ e $S = \pi D^2$. A anisotropia efetiva (K_{eff}) representa a altura da barreira

de energia por unidade de volume crítico. Para volumes abaixo do volume crítico a partícula se encontra bloqueada. A expressão que representa K_{eff} é dada por:

$$K_{eff} = K_V + \frac{6}{\langle D \rangle} K_S \quad (1.11)$$

Anisotropia Uniaxial em Nanopartículas

Para nanopartículas com tamanhos abaixo de um diâmetro crítico D_c , ou seja, partículas monodomínio, a anisotropia é considerada uniaxial K_a , sendo melhor descrita como uma anisotropia efetiva.

$$K_{eff} = K_{mc} + K_f + K_s \quad (1.12)$$

A energia de anisotropia magnética de uma partícula com anisotropia uniaxial e sem campo magnético aplicado é dada por:

$$E_a = K_{eff} V \sin^2(\theta) \quad (1.13)$$

onde V é o volume da partícula, e θ é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento magnético da partícula, Figura 1.3 (a).

Da equação 1.4, são definidos dois mínimos de energia separados por uma barreira de potencial de altura $K_{eff}V$, caracterizando assim duas orientações possíveis para o sistema, onde a energia anisotrópica é mínima, isto é, para $\theta=0^\circ$ e $\theta=180^\circ$.

1.1.2 Superparamagnetismo

De acordo com Néel [10], para partículas magnéticas com volumes suficientemente pequenos, as interações ferro ou ferrimagnéticas entre átomos fazem com que as partículas apresentem momento magnéticos de vários magnetons de Bohr. Estas partículas monodomínios e com anisotropia magnética efetiva podem oscilar entre os dois mínimos de energia, devido as flutuações térmicas, fazendo com que sua barreira de energia anisotropia magnética seja superada. O comportamento magnético fica parecido com

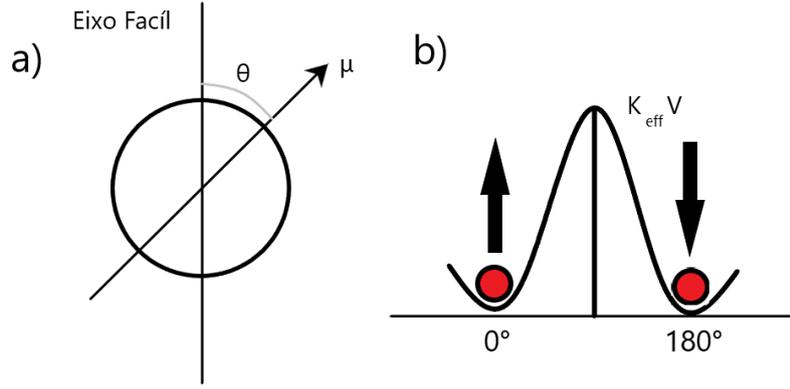


Figura 1.3: Esquemas representativos a) da configuração do ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento magnético da partícula e b) da barreira de energia anisotrópica.

o estado paramagnético e devido ao momento total ser grande, o fenômeno é conhecido como superparamagnetismo. A mudança entre os estados do momento magnético da partícula é descrito pelo tempo de Néel através do modelo de Néel-Arrhenius:

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{K_{eff} V_{mag}}{k_B T}} \quad (1.14)$$

onde τ_0 é tempo característico da relaxação do sistema, para um sistema ferromagnético é da ordem de 10^{-10} s, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

A observação desse fenômeno e a temperatura em que ocorre depende da relação entre o tempo de relaxação e o tempo de medida da técnica empregada, τ_m . Assim, dependendo da técnica, pode-se encontrar comportamentos magnéticos diferentes para uma dada temperatura, caso esta se encontre acima ou abaixo da chamada temperatura de bloqueio (T_B), sendo esta definida quando $\tau_m = \tau_N$. Para temperaturas onde $\tau_m > \tau_N$, as partículas são observadas no regime superparamagnético, isto é comportamento paramagnético de $M(H)$, com a magnetização se saturando em M_S e campo coercivo nulo. No caso de $\tau_m < \tau_N$, o sistema se encontra em um regime bloqueado, já que nesta janela de tempo a partícula não sofre relaxação e o comportamento de $M(H)$ é de uma curva de histerese como a de um material ferromagnético. Quando a técnica é medida de magnetização DC, o tempo de medida τ_m é tipicamente 100 s, e neste caso a temperatura de bloqueio é dada pela expressão [31]:

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{k_B \ln \frac{\tau_m}{\tau_0}} = \frac{K_{eff}V}{25 k_B} \quad (1.15)$$

onde considerou-se $\tau_0 = 10^{-9}$ s na expressão acima.

Essa relação para a temperatura de bloqueio mostra sua dependência como sendo proporcional ao volume e a anisotropia efetiva. Para um modelo mais realista é necessário levar em conta que os sistemas de NPs têm uma distribuição de tamanhos e, portanto, apresentam distribuição de T_B . No caso superparamagnético, a magnetização em função do campo magnético aplicado, supondo partículas não interagentes, rotação coerente e um sistema de partículas idênticas, pode ser escrita em termos da função de Langevin[87]:

$$\frac{M}{M_S} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \quad (1.16)$$

Já no regime bloqueado quando a temperatura do sistema é menor que a temperatura de bloqueio, o campo magnético aplicado altera a barreira de potencial do sistema. A energia do sistema é escrita como a soma da energia de anisotropia e a energia do efeito Zeeman:

$$E = K_{eff}V \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\alpha - \theta) \quad (1.17)$$

onde α é o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo fácil. A solução da equação 1.17 foi proposta por Stoner e Wohlfarth [50]. A solução é obtida através da minimização de energia da equação. De acordo com esse modelo, o campo coercivo para um sistema bloqueado, onde as partículas são não interagentes, idênticas e estão alinhadas com o campo aplicado, é obtido através da seguinte equação:

$$H_c(T) = H_0 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}}\right) \quad (1.18)$$

onde $H_0 = 2K_{eff}/M_S$ é a coercividade para $T = 0$ K. A equação 1.9 mostra a dependência de H_c com a raiz quadrada da temperatura. Essa formulação é válida quando K_{eff} independe da temperatura.

Para o caso de um sistema de partículas com eixo fácil de magnetização orientado arbitrariamente, não interagente e idênticas, a dependência da barreira de energia com o campo magnético torna-se complicado de ser obtido analiticamente e uma abordagem numérica torna-se necessária. García-Otero e col. [43] desenvolveram um método numérico levando em conta o comportamento da barreira de energia δE em função do campo magnético aplicado normalizado pelo campo crítico (quando $\delta E=0$) para diferentes orientações de eixos fáceis. Através dos resultados, o autor construiu as curvas de magnetização em função do campo para diferentes temperaturas e extraiu uma formulação nova para o comportamento do campo coercivo em função da temperatura.

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/4} \right] \quad (1.19)$$

Esta formulação é aplicada no caso de uma distribuição aleatória dos eixos de fácil magnetização das nanopartículas em relação a direção do campo magnético aplicado.

Nas análises anteriores considerou-se que as partículas no sistema são monodispersas em relação ao tamanho, possuem mesmo valor de momento magnético e não interagem entre si. Entretanto, para um sistema realístico as partículas possuem uma distribuição de tamanhos que depende do método de preparação. Isso resulta numa distribuição de momentos magnéticos, visto que o momento magnético da partícula monodomínio é proporcional ao volume da partícula. Quando a distribuição de tamanhos das partículas é descrita através de uma função Log-Normal, temos:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} e^{-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2\sigma^2}} \quad (1.20)$$

onde d_0 é a mediana da distribuição, e σ é o desvio padrão. A distribuição dos momentos magnéticos também segue uma distribuição Log-Normal dada por:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma\mu} e^{-\frac{\ln^2(\mu/\mu_m)}{2\sigma^2}} \quad (1.21)$$

onde μ_m é a mediana da distribuição dos momentos magnéticos e σ é o desvio padrão. Utilizando a distribuição 1.21, pode-se escrever a magnetização do sistema em função do campo aplicado e da temperatura como uma soma ponderada da função de Langevin:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] f(\mu) d\mu \quad (1.22)$$

A quantidade $f(\mu)d\mu$ é o número de partículas com momentos magnéticos entre μ e $\mu + d\mu$ [32]. O momento magnético médio ($\langle \mu \rangle$) é relacionado com a mediana (μ_m) através da equação:

$$\langle \mu \rangle = \mu_m e^{-\sigma^2/2} \quad (1.23)$$

A distribuição de tamanhos, além de atribuir uma distribuição de momentos magnéticos no sistema, também resulta na distribuição da temperatura de bloqueio, já que pela equação 1.15 a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional ao volume da partícula [65].

As relações obtidas para os campos coercivos em função da temperatura, eq. 1.18 e 1.19, precisam ser modificadas para sistemas e intervalo de temperatura nos quais as nanopartículas são bloqueadas, onde a anisotropia magnética não se comporta de maneira constante. Nestes sistemas, valores de anisotropia podem mudar de maneira significativa com a temperatura, sendo necessário assumir, de maneira adequada, uma dependência com a temperatura

Para sistemas que apresentam uma grande anisotropia e/ou valores altos de temperatura de bloqueio, que variam entre $2K < T_B < 400K$, os valores de anisotropia efetiva podem mudar drasticamente fazendo com que a dependência do H_c com $T^{1/2}$ ou $T^{3/4}$ não seja mais válida. Assim é necessário incluir a dependência da anisotropia efetiva com a temperatura.

A relação da anisotropia magnética e a magnetização em função da temperatura foi descrita por Zener [18] através da relação:

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left[\frac{M(T)}{M(0)} \right]^n \quad (1.24)$$

onde n é o fator de correlação. Para $n = 10$, tem-se correlação total entre os primeiros vizinhos, e para $n = 6$, os spins estão parcialmente correlacionados. Shenker [19], a partir dessas relações, demonstrou que para ferritas de Co, $K_1(T)$ é descrita como uma fórmula empírica de Brukhatov-Kirensky:

$$K_1(T) = K_1(0)e^{-BT^2} \quad (1.25)$$

Válida para $20\text{K} < T < 350\text{K}$, onde $K_1(0) = 1.96 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ e $B = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2}$. Incorporando a equação anterior na dependência do campo coercivo em função da temperatura, equação 1.18, obtém-se:

$$H_c(T) = A \cdot \frac{2K_1(0)e^{-BT^2}}{\mu_0 M_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{V K_1(0)e^{-BT^2}} \right)^j \right] \quad (1.26)$$

onde j tem os valores de $1/2$ ou $3/4$, e A tem os valores de 1 ou 0.48 , dependendo do ordenamento do eixo de fácil magnetização das partículas e a direção do campo magnético aplicado.

1.1.3 Interações Interpartículas

Até agora considerou-se que as partículas não interagem entre si, mas em um sistema real a interação está presente e depende da concentração de partículas. A interação interpartículas altera as propriedades magnéticas e dinâmicas do sistema. As principais interações são a de troca e a interação dipolar entre as partículas. As duas interações citadas tem ligação direta com as distâncias entre as partículas. A energia total do sistema pode então ser expressada pela soma das energias magnetostática (E_d), anisotrópica (E_a), de troca (E_{ex}) e Zeeman (E_z):

$$E_{tot} = E_a + E_{ex} + E_d + E_z \quad (1.27)$$

Quando as partículas estão próximas, a interação dipolar passa a ser importante, podendo tornar-se comparável com os dos outros termos. A energia dipolar de um sistema de duas nanopartículas com momentos magnéticos médios μ , e separação média r é proporcional [34]:

$$E_d \approx \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r^3} \quad (1.28)$$

onde μ_0 é a susceptibilidade magnética no vácuo e r é a distância entre os centros da

partículas. Observa-se que a interação dipolar entre as partículas depende da distância entre elas, e para distâncias muito longas esse efeito pode ser desprezível. Em sistema onde há aglomerações de partículas a interação dipolar não pode ser desprezada e é quantificada através de uma temperatura crítica T_0 que é estimada por:

$$T_0 \approx \frac{E_d}{k_b} \quad (1.29)$$

Nesse sistema não é possível utilizar o modelo de Néel para descrever a dinâmica das partículas, já que para esse modelo as partículas são não interagentes e possuem tempo de relaxação descrito pela equação 1.14. Para descrever um sistema de partículas interagentes, Shtrikman e Wohlfarth propuseram um modelo que utiliza a lei fenomenológica de Volgel-Fulcher [13]. Neste modelo, o tempo de relaxação válido para $T_B \gg T_0$ é descrito por:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_{eff}V}{k_B(T_B - T_0)}} \quad (1.30)$$

Para interações fracas, a barreira de energia seria igual a $V(K_c + M_S H_i)$, onde K_u é a constante de anisotropia uniaxial, H_i é o campo de interação, M_S é a magnetização de saturação para a temperatura T , V é o volume da partícula e $V M_S H_i$ é a contribuição da interação para a barreira de energia. Shtrikman e Wohlfarth [92] propuseram que campo de interação H_i fosse trocado pelo valor médio estatístico $H_i^2 M_s V / k_B T$ para um conjunto de partículas de mesmo volume. Por esta abordagem, a equação do tempo de relaxação segue a seguinte expressão:

$$\tau \approx \tau_0 e^{\frac{K_u V}{k_B(T - T_0)}} \quad (1.31)$$

onde a equação é válida para $T \gg T_0$, com a temperatura T_0 sendo proporcional a H_i^2 . O valor de T_0 aumenta com o incremento da interação. A interação entre as partículas leva ao aumento da temperatura de bloqueio, como mostrado por Dormann e col. [13].

1.2 Estrutura das Ferritas

As estruturas cristalinas dos materiais podem ser de diversos tipos, uma das quais é a estrutura que aparece em muitas ferritas, é a do tipo óxido espinélio. Essa estrutura é formada pelo empacotamento de ânions bivalentes de O^{2-} e cátions trivalentes são Fe^{3+} em um arranjo cúbico de face centrada. A representação da fórmula química é MFe_2O_4 , onde M é um metal de transição 3d (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}). A célula unitária é formada por 56 átomos, onde 32 ânions de oxigênio estão em um arranjo cúbico compacto, e os 24 cátions ocupam dois interstícios formados pelos ânions de oxigênio, denominados sítio A, com simetria tetraédrica e 64 vacâncias, nos quais 8 são ocupados por cátions, e sítio B, com simetria octaédrica e 32 vacâncias, nos quais 16 são ocupados por cátions. A formulação cristalográfica da ferrita pode ser melhor escrita como [30]:

$$(M_{(1-\delta)}Fe_{\delta})^A[M_{\delta}Fe_{(2-\delta)}]^BO_4 \quad (1.32)$$

onde os parênteses indicam os sítios A e B, e δ é o parâmetro de inversão. A estrutura do tipo espinélio pode ser do tipo normal, inverso, ou parcialmente invertida, dependendo do valor de δ . Quando $\delta = 0$, tem-se o espinélio normal, onde os 8 cátions bivalentes se encontram todos no sítio A de simetria tetraédrica, e os 16 cátions trivalentes se encontram no sítio B de simetria octaédrica. Para $\delta = 1$ o espinélio é do tipo inverso, onde os 8 cátions bivalentes encontram-se nos sítios de simetria octaédrica, e os 16 cátions trivalentes são distribuídos, 8 nos sítios tetraédricos e 8 nos sítios octaédricos. A maioria das nanopartículas possuem a estrutura de espinélio parcialmente invertida, $0 < \delta < 1$, onde os cátions bivalentes e trivalentes estão distribuídos entre os dois sítios. Na figura 1.4 é apresentada um esquema da célula unitária de um estrutura do tipo espinélio.

A principal interação entre os cátions bivalentes e trivalentes é a interação de supertroca intermediada pelo ânion de oxigênio. Na interação de supertroca, o orbital de tipo p do oxigênio é ocupado por elétrons de *spins* antiparalelos que podem ser trocados entre orbitais d dos íons metálicos adjacentes, essa troca hibridiza os orbitais dos íons. Na ferrita, a interação de supertroca é do tipo AFM, que leva a uma estrutura ferrimagnética, onde os momentos do sítio A são paralelos entre si, e antiparalelos com os momentos do sítio B.

As propriedades magnéticas e estruturais nas ferritas dependem da interação

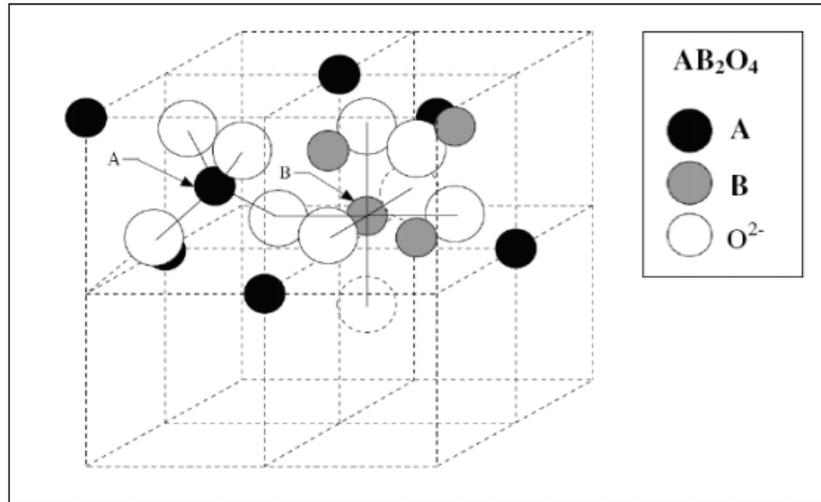


Figura 1.4: Representação da célula unitária da estrutura do espinélio, destacando os sítios A e B com a representação de AB_2O_4 . Figura retirada de [33].

entre os metais de transição(M) e os íons de ferro utilizados na produção destes materiais. Na tabela 1.1 estão listadas algumas características das ferritas para o material *bulk*.

Tabela 1.1: Propriedades de algumas ferritas a temperatura ambiente. Os tipos de espinélio I, para invertido e N, para normal, o parâmetro de rede(a), massa específica(μ), temperatura de Curie(T_C) ou de Néel(T_N), magnetização de saturação(M_S) e constante de anisotropia(K_u). Valores retirados de [16, 17].

Material	Espinélio	a	μ	T_C	M_S	K_u
Unidades		nm	g/cm^3	K	emu/g	10^4 erg/cm^3
Fe_3O_4	I	0.8396	5.24	860	92	-13
$CoFe_2O_4$	I	0.8392	5.29	793	80	290
$ZnFe_2O_4$	N	0.8440	5.10	$T_N=9$	-	-
$NiFe_2O_4$	I	0.8340	5.38	865	50	-7
$CuFe_2O_4$	I	0.8700	5.35	621	23	-

1.3 Princípio da absorção de potência

Como mencionado nas seções anteriores, nanopartículas magnéticas possuem diversas aplicações na área biomédica, mais especificamente nos processos de hipertermia para tratamento de câncer e diagnóstico de imagens por MRI (*Magnetic Resonance Imaging*). Nessas duas aplicações, as nanopartículas são dispersas em fluidos biocompatíveis.

Quando as partículas estão suspensas em um meio viscoso existem dois tipos de relaxação após a aplicação de um campo magnético alternado. O primeiro mecanismo é a relaxação de Néel (com tempo de relaxação, τ_N). A campo zero, as flutuações térmicas fornecem energia suficiente para que os momentos das partículas rotacionem entre os estados de mínima energia continuamente, ocorrendo assim para partículas em regime superparamagnético, isto é, para temperaturas acima de T_B . O tempo da relaxação de Néel é descrita pela equação 1.14.

O segundo mecanismo de relaxação é a de Brown que ocorre em ambos regimes bloqueado e superparamagnético, sendo dependente das interações hidrodinâmicas entre as partículas e do fluido, com a rotação da própria partícula no fluido. O tempo de relaxação de Brown (τ_B) é descrito pela equação:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (1.33)$$

onde η é constante viscosa do meio e V_H é o volume hidrodinâmico da partícula suspensa no meio.

O tempo de relaxação efetiva (τ) de uma NP é descrita pela equação de Rosensweig:

$$\tau = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (1.34)$$

Esses dois processos são importantes para estudar os efeitos de aquecimento quando um campo magnético AC é aplicado a NPs suspensas em um meio. Ao aplicar um campo magnético AC nesses sistemas, observa-se um aumento da temperatura na solução que ocorre devido a transformação de energia magnética em térmica pelas NPs. O parâmetro que descreve a energia absorvida para um campo AC e frequência definida

é o SPA (*Specific Power Absorption*), onde a unidade é W/g , dada pela equação:

$$\text{SPA} = \frac{P}{m} \quad (1.35)$$

onde P é a potência absorvida e m é a massa das NPs.

A expressão da potência absorvida para um sistema de nanopartículas monodomínio foi mostrada e definida por Rosensweig [20]:

$$P = \mu_0 \pi V_m f \chi_0 H_0^2 \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad (1.36)$$

sendo $\chi_0 = \chi_i \frac{3}{\zeta} (\coth \zeta - \frac{1}{\zeta})$, $\chi_i = \frac{\mu_0 \phi M_d^2 V_m}{3k_B T}$ e $\zeta = \frac{\mu_0 M_d^2 V_m}{k_B T}$, onde $M_S = \phi M_d$ é a magnetização de saturação do ferrofluido, M_d é a magnetização de uma partícula suspensa e ϕ é a concentração de partículas no volume. Ao assumir que as partículas são esféricas, os volumes magnético e hidrodinâmico podem ser escritos, respectivamente, como $V_m = \pi d^3/6$ e $V_H = \pi(d + 2\delta)^3/6$ onde d é o diâmetro da partícula e δ é a espessura não magnética da partícula.

Assim tem-se que o SPA é definido como:

$$\text{SPA} = \frac{\mu_0 \pi V_m f \chi_0 H_0^2}{m} \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad (1.37)$$

A expressão acima só é válida para *Linear Response Theory* (LRT) [20], onde as partículas encontram-se no regime superparamagnético e a resposta da magnetização com o campo magnético aplicado é linear. Para campo magnético alto, ou para temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio, a resposta da partículas com o campo aplicado já não é linear, sendo essa a limitação do modelo LRT.

Uma das maneiras de entender os mecanismos das relaxações de Néel e de Brown na absorção de calor para o LRT é a utilização do diagrama proposto por Lima, Jr. e col. [21]. Nesse diagrama, a energia magnética é colocada em função da energia viscosa, e são adicionadas linhas teóricas limites que separam o tipo de relaxamento predominante. Através deste diagrama, observa-se onde prevalecem os processos de Néel e Brown, bem como regiões de coexistência de ambos, nas condições experimentais de medida do SPA (frequência e campo H_0).

Em um sistema real de NPs, a distribuição de seus diâmetros deve ser levada em conta para a estimativa do SPA. Isso em geral é feito realizando a integral do SPA levando em conta a distribuição de tamanhos das partículas, como mostrado na equação 1.38:

$$\text{SPA}(\langle d \rangle) = \int_0^{\infty} P(x)\text{SPA}(x)dx \quad (1.38)$$

onde $P(x)$ é a distribuição de diâmetros. Rosensweig [20] demonstrou, realizando cálculos numéricos da equação acima, que o alargamento da distribuição de tamanhos, para um dado campo magnético aplicado, diminui de maneira considerável o valor de SPA. Por isso, a importância de amostras monodispersas.

1.4 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica útil para estudar as interações hiperfinas de campo elétricos e magnéticos entre os átomos de um material. A obtenção dos espectros se dá através do efeito Mössbauer [22], o qual está relacionado com a absorção e emissão ressonante de radiação- γ sem recuo do núcleo. Nesse processo, um núcleo no estado excitado decai para o estado fundamental liberando um fóton, enquanto que um núcleo no estado fundamental absorve esse fóton e eleva sua energia para o estado excitado. A energia de recuo de um núcleo é dado por:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (1.39)$$

onde E_γ é a energia de um fóton- γ , M é a massa total do sólido e c é a velocidade da luz.

Para uma amostra, as energias dos estados excitados dos núcleos não são todas iguais à energia E_γ , na verdade é uma distribuição de energias centrada ao redor de E_γ . A expressão dessa distribuição é uma função Lorentziana, onde a largura a meia altura é dada pelo principio de incerteza de Heisenberg, que garante a existência da absorção ressonante. A largura a meia altura da distribuição Lorentziana é dada por:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{t_{1/2} \ln(2)} \quad (1.40)$$

onde \hbar é a constante de Planck e $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do estado excitado.

A emissão sem recuo de um núcleo em uma rede, isto é sem a criação de fônons, é um fenômeno que possui uma probabilidade de ocorrer, dada pela equação do fator de Lamb-Mössbauer:

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (1.41)$$

onde k é o vetor de onda do fóton, $k = E_\gamma/\hbar c$, e $\langle x^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio do núcleo emissor na direção do fóton emitido.

Para a obtenção do espectro Mössbauer é necessário que a amostra possua isótopos da fonte de emissão, como ^{57}Fe , por exemplo. Isso é necessário para que ocorram as transições para os estados excitados com a absorção do fóton gamma pelo núcleo. O experimento é realizado fornecendo uma velocidade à fonte através de um *drive*, o qual altera a energia do fóton, equação 1.42, através do efeito Doppler. A radiação que atravessa a amostra é medida e aparecem picos de absorção em função da velocidade da fonte devido ao efeito Mössbauer (absorção sem recuo).

$$E = E_\gamma \left(1 - \frac{v}{c}\right) \quad (1.42)$$

1.4.1 Interações Hiperfinas

As interações hiperfinas são interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons próximos dentro da amostra ou por um campos magnéticos (em amostras magnéticas). Essas interações fazem com que ocorram desdobramentos nas linhas de absorção.

Existem diversos tipos de interações hiperfinas nas quais as mais importantes são: a) interação monopolar elétrica, que dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer chamado de desvio isomérico; b) interação dipolar magnética, que provoca um desdobramento hiperfino do espectro em um certo número de linhas, dependendo do *spin*; c) interação quadrupolar elétrica, que provoca um desdobramento das linhas espectrais, mas em menor número. Detalhes destas interações hiperfinas e origens podem ser vistas em [37].

1.5 Sistemas de nanopartículas Núcleo-Casca

As propriedades magnéticas de nanopartículas são influenciadas por diversos fatores, como tamanho, composição, estrutura cristalina, superfície, entre outras. Entender os mecanismos e como manipular essas propriedades através dos métodos de síntese são importantes para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias.

Através das técnicas de síntese, é possível estudar diferentes materiais ao alterar suas características magnéticas e anisotrópicas através de mudanças de constituição ou tamanho das NPs. Como no caso de Andersen e col. [39] que observou um incremento da magnetização de saturação para nanocristais de ferritas de Zinco-Cobalto com diferentes concentrações e tamanhos variando entre 8.6 até 17.6 nm, obtendo um máximo para $\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, o que não era esperado já que a introdução de um íon diamagnético deveria diminuir a anisotropia do sistema e também diminuir a magnetização de saturação. Entretanto, devido a preferência do íon de Zn em ocupar o Sítio Tetraédrico, que se acopla antiparalelo, ocorre uma diminuição do momento antiparalelo gerando portanto um incremento de anisotropia no sistema como um todo.

Enquanto, Mameli e col. [40] estudaram os efeitos nas propriedades magnéticas e hipotérmicas devido a substituição de Zinco em nanopartículas de ferrita de Cobalto, com tamanho de partículas variando de 7.1 até 8 nm. Neste estudo, observaram também o incremento da magnetização de saturação das amostras até 0.46 de concentração de Zn para medidas em 5K, e para valores acima dessa concentração o decremento da magnetização de saturação. Já para as medidas de magnetização a 300K notaram que a magnetização de saturação nas amostras com 0 e 0.30 de concentração de Zn possuíam valores similares. O aumento da magnetização de saturação com a concentração de Zn torna esse material interessante para estudos de hipertermia magnética, os resultados dessas medidas indicam que a magnetização de saturação é um dos mecanismos responsáveis pela liberação de calor, mas não com a mesmo peso, já que o SPA obtido para as amostras de 0 e de 0.30 foram, respectivamente, 19 e 6 W/g.

O estudo da dependência das propriedades magnéticas com a composição do material pode, muitas vezes, ter interferência do tamanho da nanopartícula, já que são realizadas diversas sínteses para a obtenção de amostras com varias concentrações, podendo ocorrer variações dos tamanhos médios das partículas, que alteram as anisotropias do sistema.

Sistemas núcleo-casca são promissores para controlar as características magnéticas e hipotérmicas de sistemas nanoestruturados. Neste tipo de sistema, é possível modificar a anisotropia do sistema através da variação da composição da casca, sem alterar muito seu tamanho. Exemplificando, utilizando um sistema núcleo-casca de Magnetita(núcleo) e Ferrita de Zinco-Cobalto(casca), Fabris, e col. [41, 42] mostram que através da mudança de composição da casca em um sistema com alto acoplamento, entre o núcleo e a casca, é possível alterar as propriedades anisotrópicas do sistema. No caso, a anisotropia do sistema decresce conforme o aumento da concentração de Zinco na casca. Os autores realizaram medidas de Hipertermia magnética com as amostras suspensas em Hexano, e identificaram que os mecanismos dominantes da relaxação alteram-se dependendo da constante de anisotropia do sistema. Para anisotropias altas o mecanismo de Brown é dominante, enquanto que para anisotropias baixas o de Néel é dominante. Utilizando os tempos de relaxação obtidos pelos dados, os autores conseguiram determinar através do diagrama dos mecanismos das relaxações magnéticas e interpretando esses dados através do modelo de Rosensweig, os parâmetros para otimizar a SPA nessas amostras.

Com esse tipo de sistema pode-se desenvolver diversos materiais diferentes com propriedades que podem ser aprimoradas e melhor satisfaz uma aplicação, como armazenamento de dados, desenvolvimento de semicondutores, transporte de fármacos, tratamento auxiliar de câncer, entre outros.

1.6 Estrutura da Tese

Esta tese foi dividida em cinco capítulos. No capítulo 1 foram apresentadas as principais teorias para o magnetismo, propriedades magnéticas, os conceitos do princípio da absorção de potência e da espectroscopia Mössbauer, a estrutura das ferritas e dos sistemas Núcleo-Casca, e por fim os objetivos do trabalho.

No Capítulo 2 são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas nas caracterizações estruturais, magnéticas e magneto-térmicas realizadas.

No capítulo 3 são apresentados o método de preparação das nanopartículas através da decomposição térmica e os resultados das análises das caracterizações estruturais utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (TEM), difração de raios X (XRD) e

a determinação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas obtidos pelas medidas de espalhamento dinâmico da luz (DLS). Os difratogramas de XRD foram ajustados por Rietveld e os resultados discutidos.

No capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos através das análises das caracterizações magnéticas, propriedades hiperfinas e hipertermia magnética, bem como discussão e análise destes resultados.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões da tese.

1.7 Objetivos do Projeto

O estudo em partículas magnéticas cresce cada vez mais devido a suas características hipertérmicas em fluidos na presença de um campo magnético alternado, tendo sido apresentado em protocolos de oncologia [56, 57, 58] e já tem sido aplicada na terapia e tratamento de pacientes com glioblastomas [59]. As propriedades de hipertermia podem ser controladas a partir de sua morfologia, como tamanho e forma, e através de suas características magnéticas, como a anisotropia e magnetização, além das propriedades do fluido no qual as partículas estão dispersas. A capacidade de gerar calor em um ferrofluido é medido pela potência de absorção específica (SPA). Apesar de altos valores de SPA (600 W g^{-1}) terem sido reportados [54] para nanopartículas de óxidos de ferro de $\approx 15 \text{ nm}$ com campo magnético de amplitude ($H_0 = 12 \text{ kA m}^{-1}$) e frequência ($f = 400 \text{ kHz}$), Noh e col. [55] estudando sistemas núcleo-casca reportaram valores de SPA de 4000 W/g para nanopartículas de 15 nm ($\text{MnFe}_2\text{O}_4 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$) e 10600 W g^{-1} para nanopartículas cúbicas núcleo-casca ($\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4$, $f = 500 \text{ kHz}$ e $H_0 = 35 \text{ kA m}^{-1}$) através do controle da anisotropia de troca e de superfície com o objetivo de controlar a histerese. Nesta direção, trabalhos colocam o núcleo de Fe_3O_4 e a casca como $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, com a finalidade de variar controladamente a anisotropia pela variação de x [41, 42, 38]. Valor de SPA de 2400 W g^{-1} foi observado variando a espessura da casca ($f = 309 \text{ kHz}$ e $H_0 = 80 \text{ mT}$). Nestes sistemas, podemos pensar no acoplamento de nanopartículas com o núcleo magneticamente mole e a casca mais rígida, acopladas pela interação de troca.

O objetivo do trabalho é estudar os mecanismos físicos que contribuem para a hipertermia em um sistema núcleo-casca, com o núcleo magneticamente duro ($\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e a casca magneticamente mole ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$), podendo variar a estequiometria da casca,

com a possibilidade de controle fino da anisotropia das nanopartículas. Entre os objetivos específicos, podemos citar:

- Preparação de amostras núcleo-casca com a estequiometria aproximada $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ com $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.0 pelo método de decomposição térmica a partir dos precursores organo-metálicos.
- Caracterização estrutural, morfológica e magnética das nanopartículas.
- Estudo do aquecimento por hipertermia magnética, tentando estabelecer um modelo teórico e verificação das validades e enquadramento das amostras neste modelo.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Neste Capítulo, são apresentados os fundamentos das técnicas experimentais utilizadas para a caracterização estrutural e magnética das MNPs. Para a caracterização estrutural foram realizadas medidas de difração de raios X (XRD) e imagens de Microscopia eletrônica de Transmissão, enquanto que as caracterizações magnéticas das amostras foram realizadas através de medidas de ZFC-FC (Zero Field Cooling - Field Cooling), histereses magnéticas para diversas temperaturas e hipertermia com campo aplicado AC. Além disso, foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer a 80 K com campo magnético aplicado de 0, 4 e 12 T.

2.1 Caracterização Estrutural

2.1.1 Difração de Raios X

A Difração de raios X [24] é uma das técnicas clássicas para caracterização de estruturas sólidas. Através dessa técnica é possível determinar as distâncias interplanares, a estrutura cristalina, entre outros resultados. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da USP. O equipamento utilizado para obter os difratogramas θ - 2θ foi o difratômetro DR8 Advance da Bruker.

A técnica consiste no espalhamento dos raios X pela interação com átomos localizados em diferentes planos cristalinos. O feixe de raios X incide a um ângulo θ com comprimento de onda λ , os átomos espalham o feixe como ondas esféricas que interagem de forma construtiva com os planos atômicos adjacentes a uma distância d (ver figura 2.1) obedecendo a lei de Bragg (ver equação 2.1). O feixe difratado é registrado por um detector posicionado em 2θ , gerando um difratograma de Intensidade pela posição do detector (2θ).

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro denominado como ordem de reflexão.

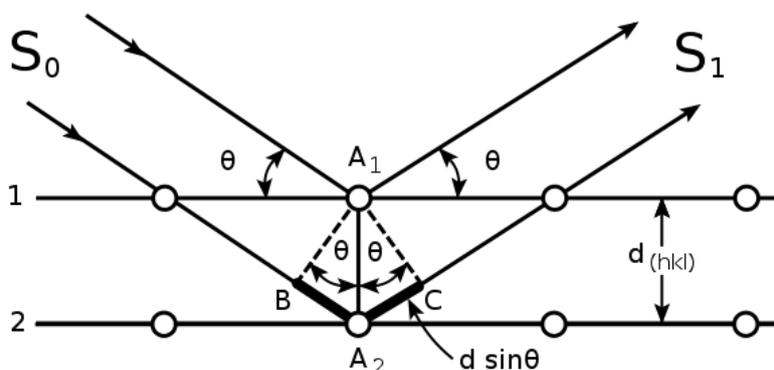


Figura 2.1: Esquema para difração de Bragg para planos separados por uma distância d , onde S_0 é o feixe incidente e S_1 é o difratado. Figura retirada de [25].

Estrutura cristalina possui difrações características (2θ e intensidades relativas), pelos quais é possível identificar os compostos presentes num determinado difratograma. Esta posição 2θ está relacionada à distância interplanar d , e conseqüentemente aos parâmetros de rede de uma célula unitária. Desta forma, cada tipo de célula possui uma relação específica da distância interplanar com o parâmetro de rede a . Por exemplo, a equação 2.2 relaciona o plano de crescimento (índices de Miller, h , k , l) de uma rede cúbica e a distância interplanar d .

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.2)$$

Considerando apenas o pico de primeira ordem ($n = 1$) é possível obter uma relação entre o comprimento de onda dos raios X e do ângulo θ com o parâmetro de rede a , para uma rede cúbica.

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{\text{sen}(\theta)}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.3)$$

Também é possível obter o tamanho de grão cristalino através da fórmula de

Scherrer, que relaciona o tamanho do grão com o inverso da largura a meia altura do pico difratado, através da Equação 2.4.

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta'(2\theta) \cos(\theta)} \quad (2.4)$$

onde L é o tamanho do grão cristalino, $\Delta'(2\theta)$ é a largura a meia altura do pico difratado e θ é o ângulo incidente dos raios X.

2.2 Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de Transmissão é uma técnica fundamental para o estudo de materiais em escala nanométrica. A partir dessa técnica é possível obter imagens de resolução atômica da ordem de 0.1 nm.

Um microscópio TEM é composto por uma coluna em ultra-alto vácuo com cerca de 10^{-9} mbar, onde na parte superior da coluna encontra-se um canhão de elétrons, no qual os elétrons podem ser acelerados com energias entre 60-300 kV, dependendo do tipo de equipamento. Logo abaixo do canhão, encontra-se um sistema de lentes condensadoras, objetivas e intermediárias (ou projetoras).

As lentes condensadoras têm como objetivo focalizar e controlar o tamanho do ponto do feixe de elétrons que incide sobre a amostra. Abaixo da amostra, encontra-se uma lente objetiva que determina a resolução das imagens obtidas através da técnica, na qual tem como finalidade coletar e focalizar os elétrons transmitidos nas lentes projetoras, projetando a imagem obtida da lente objetiva em uma câmara com dispositivo de carga acoplada (CCD).

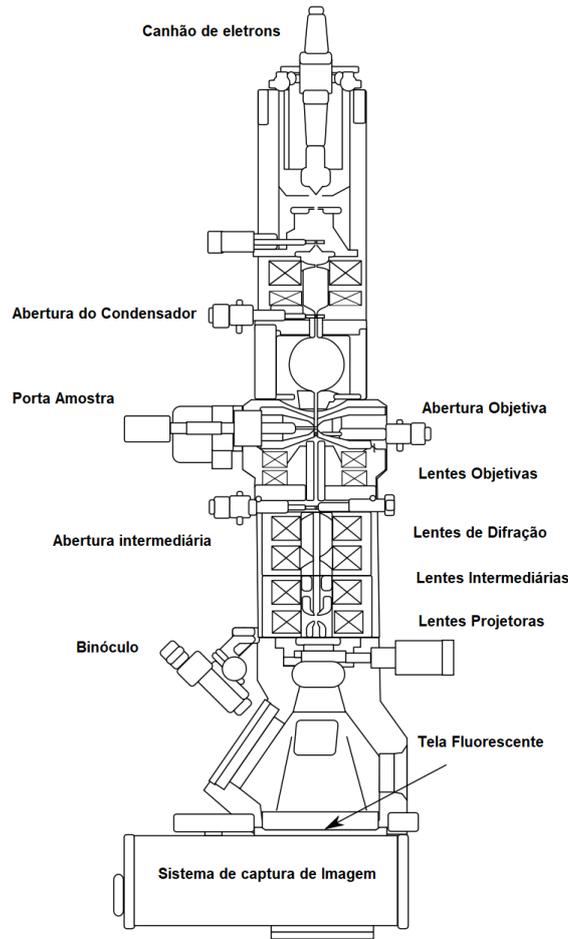


Figura 2.2: Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão. Figura retirada de [26].

Nesta técnica, é necessário que a amostra seja suficientemente fina para que o feixe de elétrons atravesse a amostra. A interação entre a amostra e os elétrons gera diversos tipos de sinal, dos quais podemos destacar os raios X, elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Os elétrons que atravessam a amostra podem sofrer difração, formando assim um padrão de interferência que contém informações sobre a estrutura cristalina da amostra. As imagens obtidas pelo microscópio dependem do tipo de sinal observado. Para as imagens de TEM, são observados os contrastes do padrão de difração dos elétrons difratados, conhecido como TEM de *bright field* (BF) ou *dark field* (DF), dependendo do tipo de contraste. A partir dessas imagens é possível estudar as características morfológicas da amostra e observar as distribuições de tamanhos da amostra, caso seja um material particulado. Além desse tipo de imagem, podem ser obtidas imagens em alta resolução (HRTEM), que permitem observar as distâncias interplanares na amostra.

Para a realização das imagens através da técnica TEM, as amostras de NPs

precisam ser dispersadas em um solvente, e uma gota do coloide é depositada utilizando uma pipeta sobre uma grade de Au ou Cu de 3 mm, recoberta por uma fina camada de carbono amorfo. A medida é realizada após a evaporação do solvente.

Os processos de preparação e as medidas das amostras foram realizadas no Centro Atômico de Bariloche, Argentina, utilizando um microscópio *Philips CM200 UT* com tensão da fonte de emissão de 200 kV, filamento de emissão do tipo termoiônica de LaB₆ e lente *Ultra-twin* de resolução de até 0.19 nm. A determinação dos tamanhos das NPs foi realizada utilizando o software Gatan e os parâmetros da função de distribuição foram obtidos através de ajustes de uma função log-normal no Origin.

2.3 Caracterização Composicional

2.3.1 Análise Termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica destrutiva utilizada para determinar a porcentagem em massa dos componentes em uma amostra. Nesse tipo de análise, a massa é medida em função da temperatura ou do tempo. Com o aquecimento da amostra, os diferentes materiais da composição podem, ou não, reagir com a atmosfera induzida no equipamento, evaporando ou sublimando, diminuindo assim a massa da amostra.

O equipamento utilizado para a realização da análise consiste de uma balança sensível, forno e seus respectivos controladores, sistema de controle de fluxo de gás e de purga e periféricos de armazenamento dos dados.

As medidas de TGA foram realizadas na Central Analítica do IQ-USP utilizando um TA instruments, modelo DSC Q10 com um intervalo de temperatura entre -80 e 400 °C e sem atmosfera de gases.

2.4 Caracterização Magnética

2.4.1 PPMS

O PPMS (*Physical Properties Measurement System*) é um equipamento que permite realizar diversos tipos de medidas físicas, tais como magnetização em função do campo ($M(H)$) ou da temperatura ($M(T)$), susceptibilidade, calor específico, resistividade elétrica, entre outras. Permite realizar variações de campo magnético aplicado de 9 T - 14 T, dependendo com modelo, e variações de temperatura entre 1.9 até 400 K. Para configuração de medidas de magnetização (VSM, *Vibrating Sample Magnetometer*), este módulo é dotado de um conjunto de bobinas sensível a pequenas variações de fluxo magnético, um sistema de vibração e câmara para o resfriamento do sistema. O esquema geral do PPMS é mostrado abaixo (Figura 2.3).

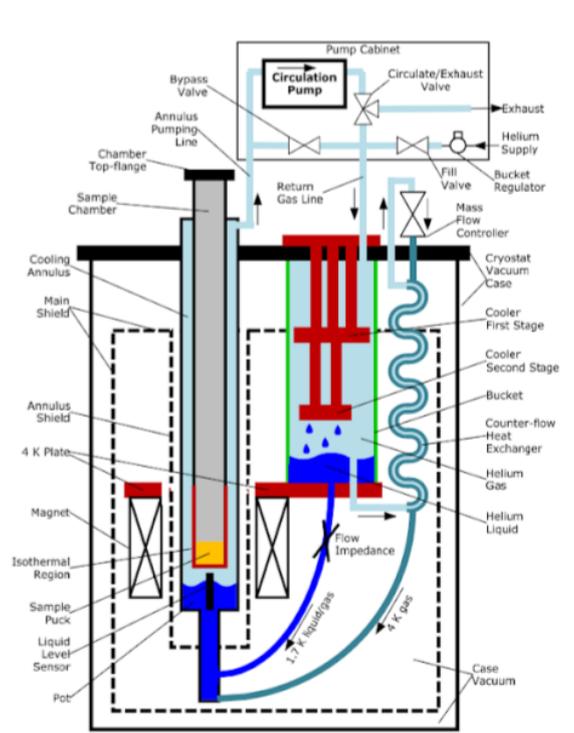


Figura 2.3: Esquema de PPMS DynaCool. Figura retirada de [27].

As medidas magnéticas foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro, utilizando um PPMS DynaCool da Quantum Design. As amostras foram preparadas utilizando 10 mg de amostras dispersas por ultrassom em resina epoxy, onde a solução foi introduzida em um recipiente de teflon de forma cilíndrica

para ser modelada em forma de bastão, com as dimensões da canaleta utilizada no equipamento. Essa abordagem de preparação das amostras foi realizada a fim de minimizar os efeitos de interação magnética entre as partículas para as medidas magnéticas e a rotação física das partículas.

2.4.2 Protocolo ZFC-FC

As medidas de magnetização em função da temperatura são usualmente realizadas através dos protocolos *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Para a realização das medidas no modo ZFC, a temperatura da amostra é esfriada da temperatura ambiente (ou acima da ambiente, quando necessário, isto é T_{max}) até a temperatura mínima possível, geralmente 4.2 K). O resfriamento é realizado a campo zero. Ao atingir esta temperatura, um campo baixo é aplicado na amostra, e a magnetização é medida durante o aquecimento da amostra. Após o término do processo ZFC realiza-se o protocolo FC, onde a amostra é resfriada novamente mantendo-se o campo magnético aplicado e medindo a magnetização com o decréscimo da temperatura.

As medidas de ZFC-FC foram realizadas para o intervalo de temperatura de 5 a 400 K com campo magnético aplicado de 100 Oe.

2.5 Hipertermia Magnética

A avaliação da eficiência de transferência de calor das amostras por hipertermia foi realizada utilizando um equipamento comercial, modelo DMc1 da *NanoScale Biomagnetics*, para um campo magnético AC de 200 Oe e frequência de 307 kHz. Esse sistema é constituído de *Dewar* conectado a uma bomba de vácuo com pressão típica de 10^{-7} mbar no espaço entre as paredes do *Dewar*. Nele é introduzido um frasco contendo cerca de 15 mg de amostra dispersa em 1 ml de solvente (Álcool Etilico) e uma fibra óptica é colocada no centro da solução para servir como termômetro. As medidas foram realizadas para intervalos de tempo de 15 min e foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

O valor da taxa de absorção específica (SPA, *Specific Power absorption*) para uma amostra, pode ser extraído das curvas de temperatura em função do tempo, fazendo

um ajuste linear dos primeiros segundos de medida, após o campo magnético ser aplicado. Nesse intervalo de tempo inicial, o sistema geralmente se encontra no regime linear, tendo a curva um comportamento adiabático. O SPA é obtido através da expressão:

$$SPA = \frac{c_l m_l}{m_{NP}} \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2.5)$$

onde c_p é o calor específico do meio, m_l é a massa do fluido e m_{NP} é a massa de NPs.

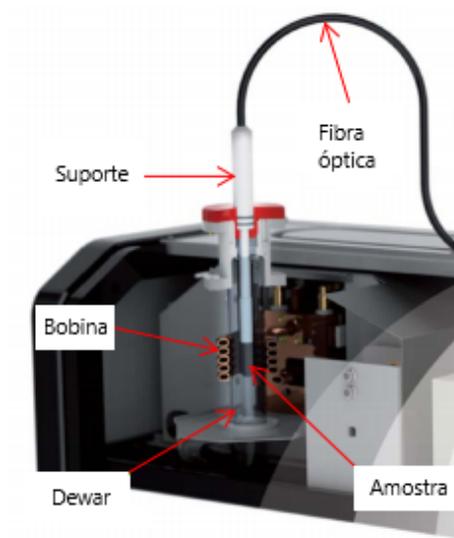


Figura 2.4: Arranjo experimental para as medidas de Hipertermia magnética. Figura adaptada de [23].

Na figura 2.4 é apresentado um corte do arranjo experimental, onde é possível visualizar os componentes do equipamento.

Capítulo 3

Preparação e Caracterização das Nanopartículas

Neste capítulo são apresentados o método de síntese das nanopartículas, via decomposição térmica de organo-metálicos, bem como os resultados de suas caracterizações morfológicas, utilizando as técnicas descritas no capítulo 2.

3.1 Síntese de nanopartículas

As nanopartículas magnéticas são ferritas do tipo núcleo-casca $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ @ $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ com $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.0 , produzidas no Laboratório de Materiais Magnéticos do DFMT no IF-USP, através do método de decomposição térmica de organo-metálicos assistidas por surfactantes. A síntese das NPs foi dividida em duas etapas: a) síntese do núcleo, utilizando como precursores acetis-acetonatos de ferro, zinco e cobalto nas seguintes quantidades: 8 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 2 mmol de $\text{Zn}(\text{acac})_2$ e 2 mmol de $\text{Co}(\text{acac})_2$, como surfactantes 8 mmol de ácido oleico, 40 mmol de oleilamina e 24 mmol de 1,2-octanediol, e 40 ml de benzil-éter como solvente, que possui uma temperatura de refluxo de 298°C . Depois da preparação das nanopartículas e do resfriamento, a solução contendo as NPs foi dividida em seis frascos, um deles contendo somente o núcleo, e os outros cinco foram reservados para a próxima etapa. b) síntese da casca, onde no conteúdo de um dos frascos obtido da etapa acima, foram adicionados $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como precursores em quantidades proporcionais para obter a estequiometria desejada (tabela 3.1). Como surfactantes foram utilizados 3 mmol de ácido oleico, 3 mmol de oleilamina e 3 mmol de 1,2-octanediol. Também foi utilizado 40 ml de benzil-éter como solvente.

Tabela 3.1: Valores das quantidades de precursores, em mmol, utilizados na síntese da casca com a composição nominal $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

x	$\text{Fe}(\text{acac})_3$ (mmol)	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ (mmol)
0.0	1.8	0.0
0.25	1.65	0.15
0.5	1.5	0.3
0.75	1.35	0.45
1.0	1.2	0.6

O equipamento utilizado para a síntese das NPs consiste de uma manta térmica, um balão de três bocas, um termopar ligado a um leitor de temperatura para controle de temperatura da solução, um agitador mecânico, tubo para injetar gás nitrogênio e um tubo condensador em bolhas. Na figura 3.1 é apresentado o equipamento que foi montado no Laboratório de Materiais Magnéticos.

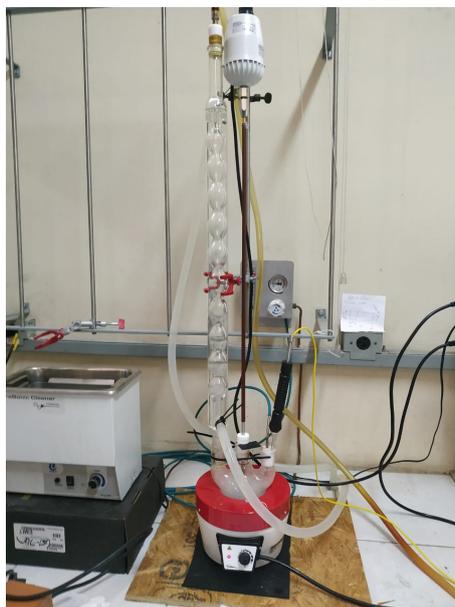


Figura 3.1: Esquema do equipamento utilizado para a síntese das NPs.

No processo de síntese, as quantidades de precursores adicionadas no recipiente são feitas realizando a conversão de mmol para massa. Alguns precursores são hidrofílicos, como é o caso do $\text{Zn}(\text{acac})_2$, e a massa utilizada na síntese pode não corresponder

com a quantidade de mmol calculada inicialmente, sendo necessário corrigir a quantidade adicionando-se mais um valor de massa. Para determinar a quantidade de água no $\text{Zn}(\text{acac})_2$, foi realizada uma medida de TGA e obteve-se que 8% da massa da amostra de $\text{Zn}(\text{acac})_2$ é água. Na figura 3.2 é apresentado o resultado da medida de TGA para o $\text{Zn}(\text{acac})_2$, onde a massa de água no sistema corresponde ao primeiro decaimento abrupto da massa, destacado através da linha vermelha.

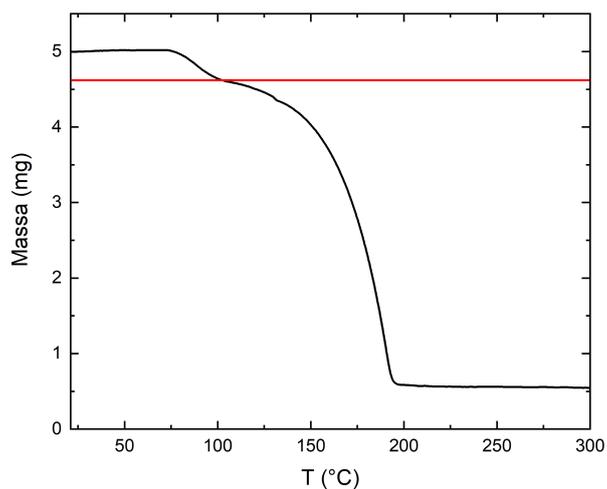


Figura 3.2: Medida de TGA para uma amostra de $\text{Zn}(\text{acac})_2$. A linha vermelha indica a temperatura na qual não há mais água na amostra.

Os passos utilizados na preparação das amostras são descritos a seguir:

1. Coloca-se os precursores e surfactantes no balão de três bocas de 500 ml.
2. Acopla-se os equipamentos de medida de temperatura e agitação mecânica com a velocidade de rotação no mínimo. Liga-se o injetor de gás N_2 com uma vazão de $0,5 \text{ mm}^3/\text{min}$, deixando uma das bocas do balão livre.
3. A manta então é ligada deixando a temperatura da solução chegar até 100°C e mantendo esta temperatura por 20 min, com o intuito de fazer a água, inevitavelmente presente no sistema, evaporar.
4. Após esse tempo, o sistema é fechado utilizando o tubo condensador na terceira abertura e a solução é aquecida até 200°C . A temperatura então é mantida por uma hora, para a criação das sementes do núcleo.

5. Após esse tempo, é fornecida potência total a manta, e cronometrado o intervalo de tempo para cada intervalo de 10 °C na temperatura, até chegar na temperatura de refluxo.
6. A condição de refluxo é mantida durante uma hora, para que as nanopartículas cresçam tendo como elemento nucleador, as sementes descritas no item 4.
7. A solução é esfriada até a temperatura ambiente e separadas em 6 frascos de 10 ml, sendo que cinco delas passaram pela próxima etapa de síntese, para a preparação do sistema núcleo-casca.

Para a síntese da casca ao redor do núcleo foi utilizado o mesmo protocolo descrito anteriormente, com exceção dos itens 4 e 5, já que as sementes do posterior crescimento é o próprio núcleo de $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, obtidos da solução de um dos cinco frascos reservados. Para cada um deles, usou-se a proporção dos precursores de Fe e Cu para a obtenção da estequiometria da casca desejada.

Para as realizações das caracterizações estruturais e magnéticas, é necessário remover as nanopartículas da solução líquida. Para isso são adicionados álcool etílico e tolueno, na proporção de 8:2, até que o volume da solução total dobre. A solução é agitada utilizando um ultrassom por 15 min para que as partículas fiquem dispersas na solução, dessa forma o tolueno reage mais facilmente com as camadas de oleilamina e ácido oleico que revestem as NPs. É realizada então a separação magnética das NPs e da solução, onde a solução líquida é descartada. As NPs são lavadas novamente utilizando Álcool Etílico até que a solução de descarte esteja translúcida. A etapa final desse processo é deixar que o solvente evapore do recipiente, obtendo assim as NPs em forma de pó. Mesmo com o processo de lavagem das nanopartículas, uma parte da camada orgânica que recobre as nanopartículas ainda permanece. Para estimar a massa de camada orgânica remanescente realizou-se uma medida de TGA para a amostra com $x = 0.25$, mostrado na figura 3.3.

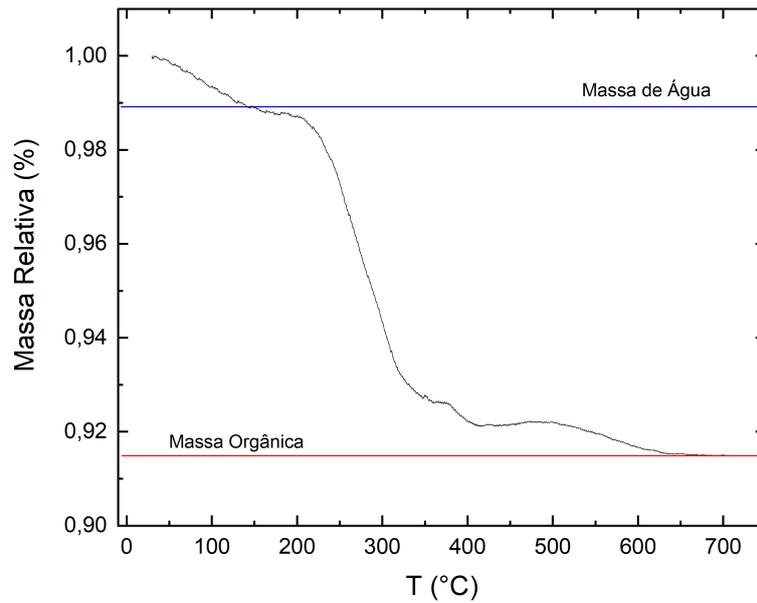


Figura 3.3: Medida de TGA para a amostra com $x = 0.25$, através do gráfico massa relativa versus temperatura.

A medida de TGA da amostra $x = 0.25$ mostrou que cerca de 1.1 % de massa corresponde a água, que é observado através do primeiro patamar na medida de TGA, e destacada através da linha azul. A massa de camada orgânica na amostra é representada pelo segundo patamar da medida, correspondendo a cerca de 6 % da massa. Essa informação é utilizada para descontar a quantidade de massa correspondente a massa orgânica nas medidas de magnetização, já que a massa orgânica não contribui para a magnetização do sistema.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, são apresentados os resultados e discussões das caracterizações morfológicas e estruturais, utilizando medidas de XRD e TEM, bem como, das propriedades magnéticas através das medidas magnetização versus o campo aplicado, curvas ZFC-FC, hipertermia magnética e espectroscopia Mössbauer com campo magnético aplicado das amostras sintetizadas a partir do método de decomposição térmica.

4.1 Caracterização estrutural e morfológica

4.1.1 Análise TEM

Os tamanhos médios das nanopartículas e suas respectivas distribuições foram obtidos realizando a análise da imagem de TEM de cerca de 60-120 partículas, considerando partículas esféricas. Este espaço amostral de partículas é pequeno, mas suficiente para obter uma primeira estimativa dos diâmetros das NPs. Para uma estimativa mais precisa é necessário um espaço amostral de cerca de 400 partículas. Os valores médios dos diâmetros das nanopartículas foram obtidos através dos ajustes dos seus respectivos histogramas através da função log-normal (Figura 4.1). Assim, foram obtidos valores dos diâmetros médios entre 11.4 nm e 13.7 nm, e a largura da distribuição variando entre 1.1 e 2.1 nm. A dispersão, isto é razão entre σ e o diâmetro médio, variando entre 9.6 a 15%. Portanto, as nanopartículas obtidas resultaram em distribuições de tamanho razoavelmente estreitas e com baixa dispersão.

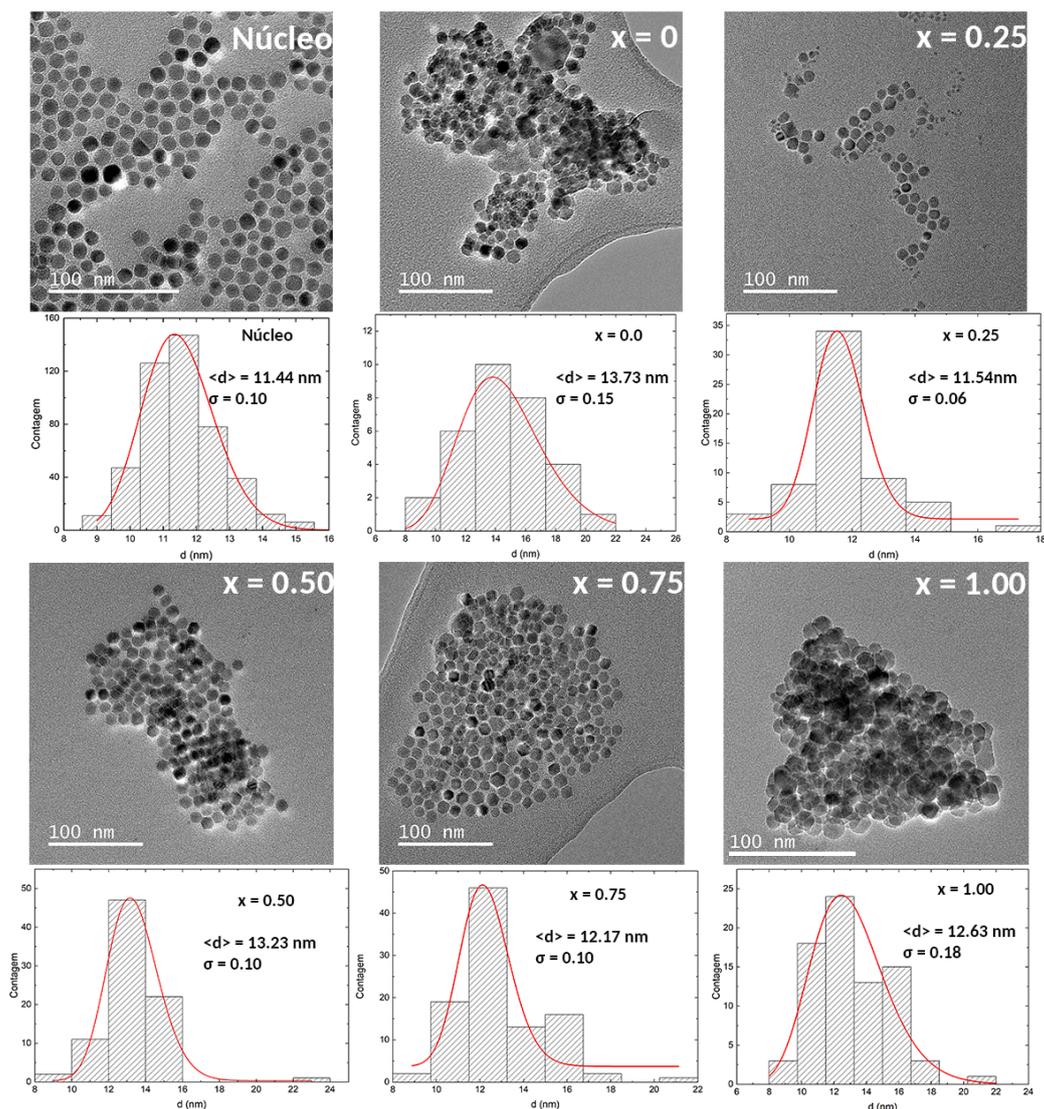


Figura 4.1: Imagens de TEM das amostras, seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos, bem como os diâmetros médios obtidos através dos ajustes.

Na figura 4.1, são apresentadas as imagens de TEM das amostras com escalas de 100 nm para as amostras do núcleo e $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.00 . As imagens mostram que as nanopartículas possuem, em sua grande maioria, formas esféricas e facetadas (hexagonais), com interfaces bem definidas, notando-se a presença de áreas com aglomerações de NPs. As aglomerações podem ocorrer pela presença de interações dipolares, mostrando que a cobertura orgânica na síntese, pode não ter sido suficiente para desacoplá-las magneticamente. Portanto, deve ser um fator a se levar em conta nas

análises das suas propriedades magneto-térmicas.

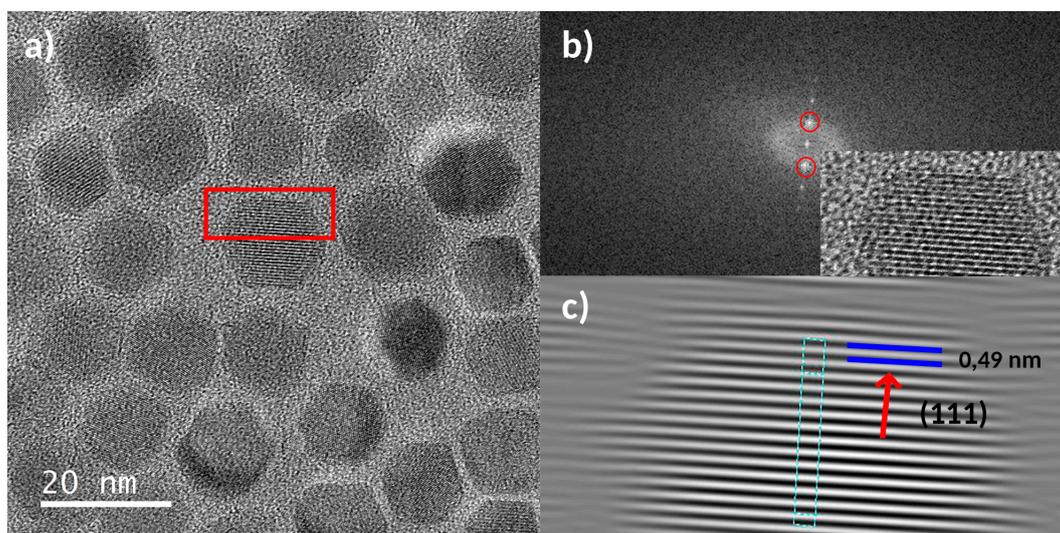


Figura 4.2: Mosaico de imagens de a) TEM em alta resolução para a amostra de $x=0.75$, onde o retângulo vermelho indica a região na qual foi realizada a FFT; b) FFT inserção dentro da figura representa a FFT inversa, onde os círculos vermelhos indicam as regiões onde foram realizadas a FFT inversa; c) FFT inversa, na qual a distância estimada entre os planos é de 0.49 nm e a direção dos planos (111) indicada pela flecha vermelha.

A imagem de alta resolução da amostra $x = 0.75$ (figura 4.2 a), mostra que, devido a similaridade da densidade eletrônica dos materiais envolvidos e de semelhanças estruturais dos espinélio envolvidos, as interfaces núcleo-casca não apresentam contraste que pode ser notado com nitidez. Apesar disso, um certo contraste entre núcleo@casca pode ser percebido em alguma das NPs desta imagem. Também através desta imagem é possível extrair as distâncias entre os planos cristalinos e determinar a direção de crescimento dos planos. Para isso é realizada a transformada rápida de Fourier (FFT) de uma dada região da imagem (figura 4.2 b), obtendo-se a imagem da transformada. Aplica-se um filtro que seleciona uma região específica da imagem, sendo esta região reconstruída aplicando-se a transformada inversa e formando uma nova imagem (figura 4.2 c). Com isso é possível a determinação da distância entre os planos cristalinos e a direção de orientação destes planos. A distância interplanar determinada foi de 0.49 nm. Este valor é típico dos planos [111] e pode ser comparado com o valor encontrado na ferrita de cobalto (0,48 nm) [40].

4.1.2 Análise XRD

A Figura 4.3 mostra os resultados experimentais das medidas de XRD para as amostras núcleo e amostras núcleo@casca com $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.00 . Os resultados mostram que as nanopartículas produzidas são do tipo ferrita ($M_xFe_{3-x}O_4$) do tipo espinélio, devido a posição dos picos de difração e não apresentam outras fases além dessa. Os planos foram determinados utilizando as cartas da JCPDS-ICSD, N°22-1086 ($Co_1Fe_2O_4$) e N°89-1009 ($Zn_1Fe_2O_4$). Através dos parâmetros dos picos de maior intensidade (311) obtém-se, utilizando a fórmula de Scherrer (ver equação 2.4), uma estimativa para o diâmetro médio das NPs das amostras. Estas medidas foram realizadas para intervalo de 2θ de 15° a 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e 3s de coleta por ponto.

Na tabela 4.1 são apresentadas as estequiometrias determinadas através do refinamento de Rietveld para o núcleo e para os sistemas núcleo@casca, bem como o parâmetro de inversão(δ) do espinélio para a casca. Os valores de δ mostram que só a amostra $x=0$ possui espinélio invertido, enquanto as outras amostras apresentam espinélio parcialmente invertido. Para o núcleo, observou-se que a ocupação dos íons de Co são preferencialmente no sítio B, enquanto o Zn prefere ocupar o sítio A. Este tipo de comportamento foi observado por Andersen e col. [39]. A ocupação do Cu varia com a concentração, onde o Cu prefere ocupar o sítio A para $x \leq 0.50$, e o sítio B para $x \geq 0.75$.

Tabela 4.1: Estequiometrias das amostras obtidas através do refinamento de Rietveld e parâmetro de inversão(δ) para a casca.

Amostra	Estequiometria	δ
núcleo	$(Co_{0.11}^{2+} Zn_{0.29}^{2+} Fe_{0.6}^{3+})_A (Co_{0.59}^{2+} Zn_{0.01}^{2+} Fe_{1.4}^{3+})_B O_4$	0.6
$x=0$	núcleo@ $(Fe_1^{3+})_A (Fe_1^{2+} Fe_1^{3+})_B O_4$	1
$x=0.25$	núcleo@ $(Cu_{0.24}^{2+} Fe_{0.76}^{3+})_A (Cu_{0.08}^{2+} Fe_{0.69}^{2+} Fe_{1.23}^{3+})_B O_4$	0.76
$x=0.50$	núcleo@ $(Cu_{0.34}^{2+} Fe_{0.66}^{3+})_A (Cu_{0.18}^{2+} Fe_{0.48}^{2+} Fe_{1.34}^{3+})_B O_4$	0.66
$x=0.75$	núcleo@ $(Cu_{0.38}^{2+} Fe_{0.62}^{3+})_A (Cu_{0.40}^{2+} Fe_{0.22}^{2+} Fe_{1.38}^{3+})_B O_4$	0.62
$x=1.00$	núcleo@ $(Cu_{0.31}^{2+} Fe_{0.69}^{3+})_A (Cu_{0.62}^{2+} Fe_{0.07}^{2+} Fe_{1.31}^{3+})_B O_4$	0.69

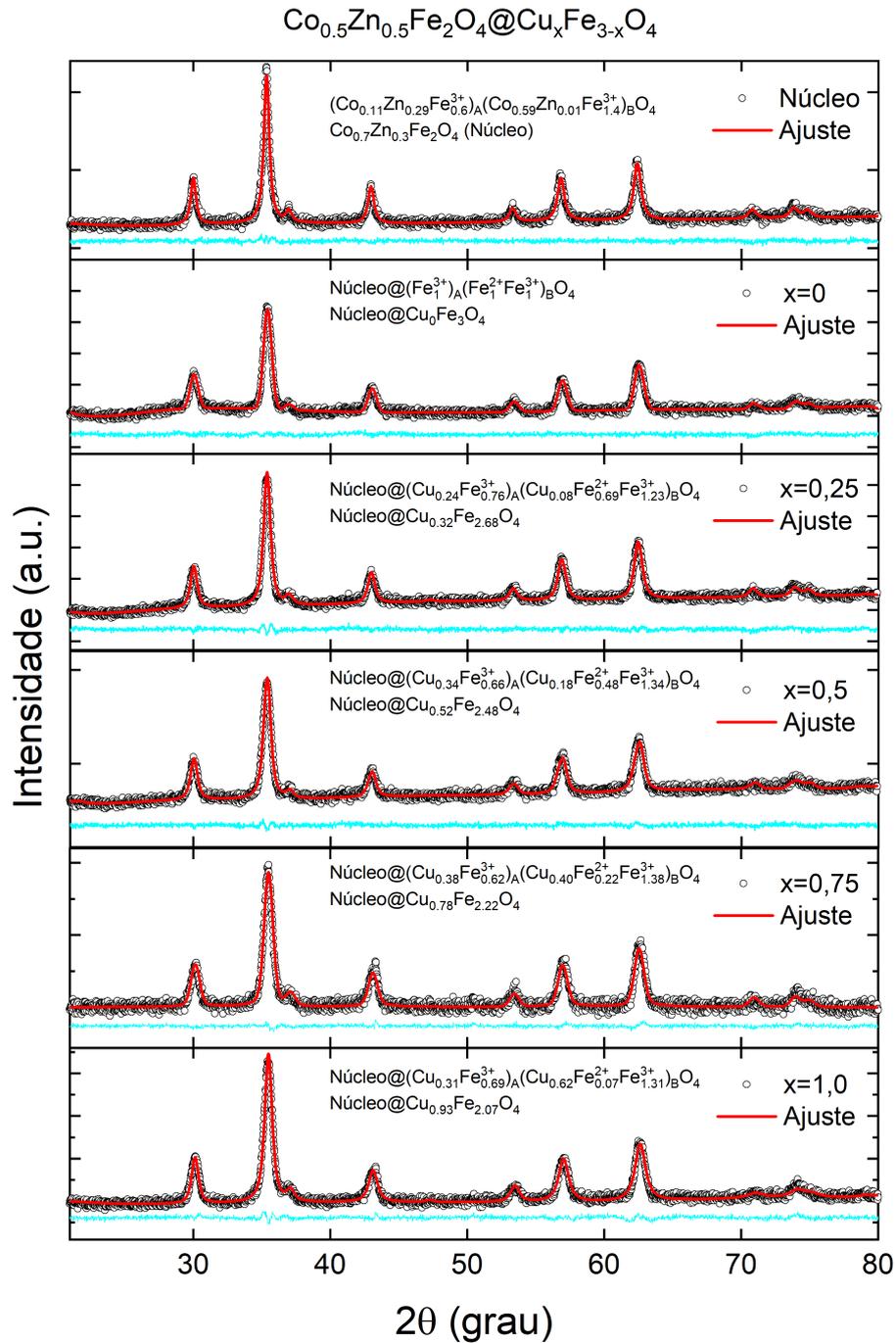


Figura 4.3: Difrações de raios X do núcleo ($\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e para os sistemas núcleo-casca, onde a casca com a estequiometria nominal ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1). Os dados são apresentados pelos círculos pretos, as linhas vermelhas e azuis representam os ajustes obtidos pelo refinamento de Rietveld e as diferenças entre as medidas e os ajustes, respectivamente. Sobre cada uma das figuras são descritas a estequiometria obtidas através dos ajustes Rietveld.

Na Tabela 4.2, são apresentados os valores dos diâmetros das NPs, obtidos através das técnicas experimentais de XRD e TEM. Os valores obtidos através destas duas técnicas são razoavelmente similares, com tendência a maiores diâmetros quando estimado pelo XRD.

Tabela 4.2: Diâmetros médios das NPs obtidos através das técnicas de TEM e XRD.

Amostra	$\langle d_{TEM} \rangle$ (nm)	σ	d_{XRD} (nm)
núcleo	11.4	0.1	13.7(2)
x=0	13.7	0.2	14.0(2)
x=0.25	11.5	0.1	13.5(2)
x=0.50	13.2	0.1	13.9(2)
x=0.75	12.2	0.1	11.0(1)
x=1.00	12.6	0.2	12.1(1)

Os ajustes obtidos pelo refinamento de Rietveld foram realizados utilizando o software GSAS-II. Considerou-se as posições dos átomos em uma célula unitária do espinélio (grupo espacial Fd3m), onde os íons metálicos (Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) estariam posicionados nos sítios tetraédrico (sítio A) na posição $x=y=z=0.125$, e octaédrico (sítio B) na posição $x=y=z=0.5$, enquanto os átomos de oxigênio estariam na posição $x=y=z=0.25$. Os refinamentos dos sistemas núcleo-casca foram realizados utilizando a fase refinada do núcleo como base juntamente com uma nova fase que representaria a casca. Como as contribuições dessas duas fases são diferentes para a composição dos difratogramas de XRD, foi tomada como estimativa inicial de partida a razão f (fração da casca) obtidas através das análises das medidas dos diâmetros obtidos por TEM (ver tabela 4.2) entre o volume da casca e o volume total (núcleo+casca). Foi usado também $(1-f)$ como sendo a fração do núcleo. Esta estimativa levou em consideração que as densidade do núcleo e da casca não diferem muito e calculando os volumes da casca como sendo volume da partícula menos o volume do núcleo. Algumas restrições também foram impostas como a neutralidade da carga e a estequiometria padrão dos sítios tetraédricos e octaédricos. Exemplificando, a estequiometria do núcleo obtida pelo refinamento com as restrições foi $(\text{Co}_{0.11}^{2+}\text{Zn}_{0.29}^{2+}\text{Fe}_{0.6}^{3+})_A(\text{Co}_{0.59}^{2+}\text{Zn}_{0.01}^{2+}\text{Fe}_{1.4}^{3+})_B\text{O}_4$, onde a soma das contribuições dos elementos no sítio A foi imposta como sendo igual a 1, enquanto que a soma para as contribuições nos sítios B foram 2. Nota-se também a neutralidade das cargas. Através do refinamento foi possível determinar os parâmetro de rede (a), densidades (ρ), e a ra-

ção de ocupação dos íons de Fe nos sítios A e B (ver tabela 4.3). Os parâmetros obtidos do refinamento, tais como a razão dos volumes da casca e total (R_{V_s/V_T}), a razão da ocupação dos íons de Fe nos os sítios B e A, bem como os parâmetros de confiabilidade do refinamento χ^2 e qualidade do ajuste (do inglês *Goodness of Fit*, GOF) também são mostrados nesta tabela.

Na tabela 4.3, são apresentados os valores dos parâmetros obtidos através do refinamento, parâmetro de rede do núcleo e da casca (a), densidade (ρ), razão entre o volume da casca e o volume total da partícula (R_{V_s/V_T}), razão entre as populações de Fe nos sítios B/A, χ^2 e o GOF. Pelos valores de GOF e χ^2 podemos afirmar que os ajustes foram bons para todas as amostras.

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld, parâmetro da célula unitária (a), densidade (ρ), razão entre volume da casca e volume total (R_{V_s/V_T}), razão entre a ocupação dos íons de Fe entre os sítios B e A (B/A), χ^2 e o fator de confiabilidade do refinamento (GOF). Os valores de ρ , com exceção da amostra núcleo, referem-se as densidades das cascas.

Amostra	$a_{\text{Núcleo}}$ (Å)	a_{Casca} (Å)	ρ (g/cm ³)	R_{V_s/V_T}	B/A	χ^2	GOF
Núcleo	8.410	-	5.283	-	2.333	1.29	1.14
x=0	8.404	8.367	5.252	0.449	2.141	1.25	1.12
x=0.25	8.402	8.404	5.236	0.210	2.382	1.28	1.18
x=0.50	8.395	8.398	5.283	0.424	2.520	1.40	1.19
x=0.75	8.410	8.363	5.394	0.170	2.377	1.23	1.11
x=1.00	8.390	8.388	5.373	0.157	2.274	1.39	1.18

O refinamento Rietveld das curvas de XRD possibilitou a determinação das estequiometrias de cada amostra e a proporção de cada elemento nos sítios A e B do espinélio. As fórmulas estequiométricas estão descritas na figura 4.3, sobre cada uma das figuras que a compõe. Ao comparar a fórmula nominal com a obtida pelo refinamento para o núcleo nota-se discrepância significativa nas proporções de Co e Zn, sendo estas composições de 0.7 e 0.3, respectivamente, no lugar da almejada estequiometria de 0.5 e 0.5. Essa discrepância está certamente relacionada ao caráter hidrofílico do precursor $\text{Zn}(\text{acac})_2$ utilizado na síntese do núcleo. Apesar de termos levado em conta a quantidade de água presente neste precursor através da análise de medidas de TGA (ver figura 3.2), a quantidade estimada e as compensações consideradas não foram suficientes para evitar

a maior quantidade resultante na proporção de átomos Co/Zn.

O parâmetro de rede encontrado para o núcleo (8.410 \AA) está de acordo com o encontrado na literatura para uma amostra de mesma estequiometria [40] (8.414 \AA). As pequenas variações obtidas destes parâmetros para as amostras núcleo@casca são esperadas já que foram permitidas pequenas alterações neste parâmetro para se obter bons refinamentos. O comportamento do parâmetro de rede para a casca em função de x em $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ é mostrado na figura 4.4. O aumento do parâmetro de rede está de acordo com substituição preferencial de Fe^{3+} no sítio A (raio iônico, $R=0.67 \text{ \AA}$) pelo Cu^{2+} ($R=0.87 \text{ \AA}$), mostrado pelo ajuste de Rietveld para $x \leq 0.5$. Para $x > 0.5$, a substituição preferencial do Cu^{2+} é pelo Fe^{2+} no sítio B ($R=0.83 \text{ \AA}$). Devido a substituição, observa-se uma queda acentuada no valor do parâmetro de rede para a amostra $x=0.75$, e depois ocorre um aumento para $x=1.00$. Este último aumento reflete que, para as ferritas massivas, a ferrita de cobre tem o parâmetro de rede maior do que a ferrita (ver tabela 1.1).

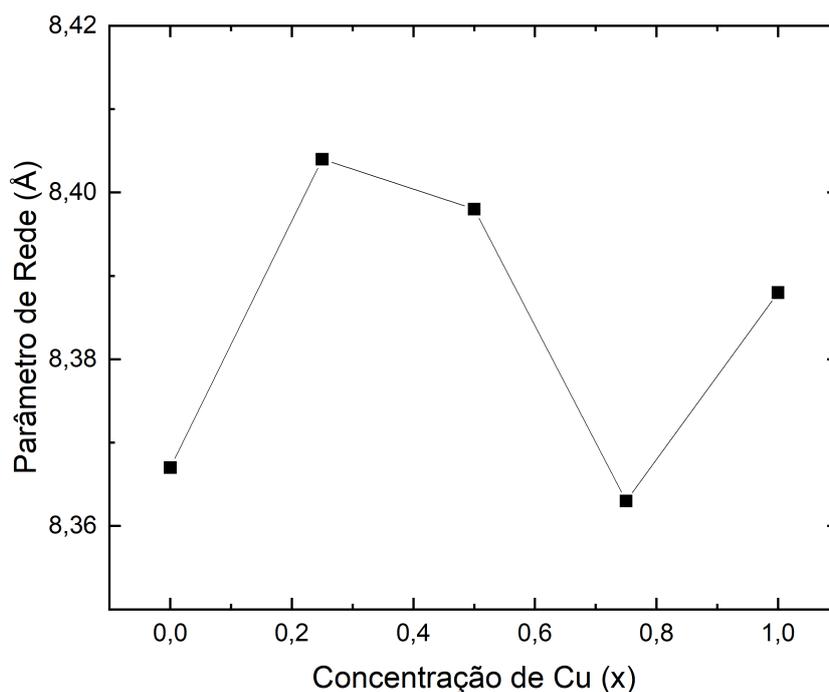


Figura 4.4: Parâmetros de Rede extraídos dos refinamentos de Rietveld em função da concentração de Cu.

4.1.3 Análise de medidas de Espalhamento dinâmico da Luz

Medidas de Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS) foram realizadas para determinar o diâmetro viscoso das nanopartículas, usando álcool etílico como solvente para dispersar as nanopartículas. Nesse tipo de análise são realizadas 3 medidas da mesma amostra a fim de obter a média dos diâmetros hidrodinâmicos.

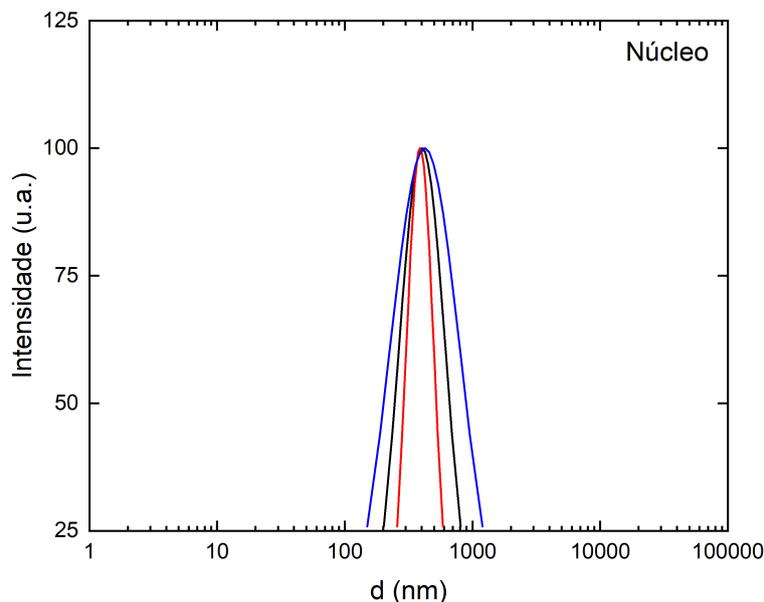


Figura 4.5: Distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das nanopartículas obtidas por DLS para a amostra núcleo, onde as medidas representadas pelas linhas foram obtidas na seguinte ordem cronológica: preto, vermelho e azul.

Na figura 4.5 são apresentadas as medidas de DLS para a amostra núcleo, onde as medidas representadas pelas linhas foram obtidas no experimento na seguinte ordem cronológica: preto, vermelho e azul. Pela figura observa-se uma grande distribuição de tamanhos, variando entre 180 nm e 1200 nm, com a média de aproximadamente 405 nm. O tamanho de partícula obtido por essa técnica é muito maior do que o observado pelas figuras de TEM (11.4 nm) e com os diâmetros determinados pelos espectros de XRD (13.7 nm). Os resultados obtidos dos diâmetros hidrodinâmicos médios (D_{Hidr}) e da polidispersão são mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Diâmetro hidrodinâmico médio (D_{hydr}) e Polidispersão obtidos de medidas de DLS.

Amostras	D_{hydr}	Polidispersão
Unidades	nm	
Núcleo	405	0.25
x=0	545	1.74
x=0.25	587	0.27
x=0.50	571	1.80
x=0.75	559	2.39
x=1.00	420	0.06

Os valores da tabela 4.4 mostram valores de diâmetros hidrodinâmicos médios de todas as amostras muito maiores que os determinados via TEM e XRD, indicando aglomeração das partículas no fluido álcool etílico. A aglomeração das partículas, também foi observada pelas imagens de TEM (figura 4.1), mostra que a interação entre as partículas pode estar presente e não pode ser desconsiderada ao tratar os efeitos de magneto-hipertermia e medidas de magnetização.

4.2 Curvas Magnetização à Temperatura Ambiente

As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado entre -7 T e 7 T a temperatura ambiente são mostradas na figura 4.6. As curvas foram ajustadas utilizando a função de Langevin e considerando uma distribuição log-normal de tamanhos das partículas, de acordo com a equação 1.22. Para a realização do ajuste foi desenvolvido um algoritmo que calcula numericamente a integral da magnetização, na qual utiliza-se como parâmetros de entrada a magnetização de saturação, o diâmetro magnético (centro da distribuição) e o desvio padrão da distribuição. Destes ajustes foram extraídos os diâmetros magnéticos médios das partículas para cada uma das amostras. Os parâmetros obtidos destes ajustes são apresentados na tabela 4.5. Os valores da magnetização (em emu/g) foram devidamente calculados descontando-se os valores estimados da massa da camada orgânica. Isto deve ser feito já que a cobertura orgânica da amostra não contribui com a magnetização do sistema. A massa orgânica foi estimada através de medidas de

TGA da amostra com $x=0.25$ (figura 3.3), cuja análise dos resultados permitiram estimar que cerca de 6% da massa total da amostra corresponde a esta cobertura orgânica. Como os processos de lavagem e separação magnética utilizados foram os mesmos para todas as amostras, assumimos esta mesma porcentagem para todas as amostras.

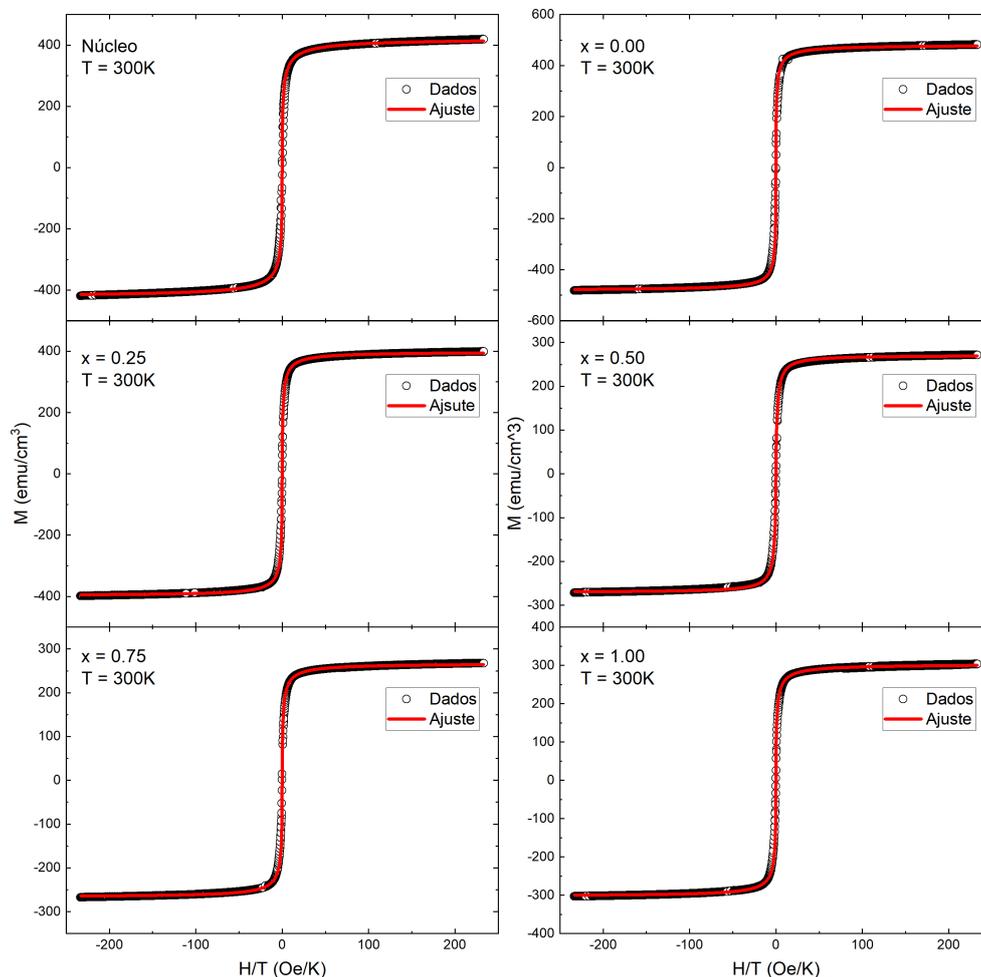


Figura 4.6: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (círculos) das amostras para a temperatura de 300 K e ajustes da magnetização através da função de Langevin (linhas vermelhas).

A figura 4.6 revela que os ajustes obtidos foram todos satisfatórios, indicando que a 300 K, as partículas devem estar na sua grande maioria no regime superparamagnético. Este resultado também é corroborado pelos campos coercivos nestas amostras serem inferiores a 20 Oe. Apesar da amostra do núcleo apresentar campo coercivo mais alto (≈ 70 Oe), o ajuste para esta amostra permitiu a obtenção do seu diâmetro magnético médio. As médias dos tamanhos magnéticos ($\langle d_{mag} \rangle$) são maiores que os tamanhos obtidos por TEM (ver tabela 4.2), sendo utilizados para realizar ajustes de curvas de H_c versus T ,

bem como para determinar os tempos de Néel (importantes para analisar os resultados da hipertermia magnética). É válido ressaltar o menor valor do diâmetro magnético médio apresentado pela amostra núcleo-casca com $x = 0.50$, contrastando com os das outras amostras.

Tabela 4.5: Parâmetros utilizados no ajuste das curvas de magnetização a 300 K através da equação de Langevin, utilizando um sistema de distribuição de tamanhos log-normal. Estes parâmetros são: magnetização de saturação (M_S), centro da distribuição de tamanhos (d_{mag}^c), largura de distribuição (σ) e média da distribuição ($\langle d_{mag} \rangle$).

Amostras	M_S	d_{mag}^c	σ	$\langle d_{mag} \rangle$
Unidades	emu/g	nm		nm
Núcleo	79.9	10.4	0.72	13.5
x=0	91.6	11.7	0.64	14.4
x=0.25	75.3	11.3	0.58	13.4
x=0.50	52.2	10.8	0.40	11.7
x=0.75	49.8	12.6	0.60	15.1
x=1.00	55.7	12.1	0.60	14.5

O valor da magnetização da amostra núcleo ($\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) concorda com os valores encontrados na literatura [39], sendo aproximadamente 70 emu/g. Para as amostras núcleo-casca, o máximo de M_S ocorre para $x=0$, diminuindo com a introdução de Cu na casca (aumento de x), onde apresenta um mínimo para $x=0.75$. Este resultado será discutido levando em conta as ocupações de Fe, Co e Cu nos sítios A e B da ferrita e da contribuição dos momentos magnéticos destes átomos nestas posições.

Os momentos magnéticos experimentais (em μ_B) por fórmula unitária foram obtidos de M_S (magnetização de saturação por fórmula unitária) pela relação [44]:

$$n_B^{exp} = \frac{M_W M_S}{5585} \quad (4.1)$$

onde M_W é a massa molecular (em gramas) e M_S a 300 K obtido da tabela 4.5.

O modelo proposto por Néel considera duas sub-redes antiparalelas com momento magnético por fórmula unitária expressada por:

$$n_B^{teo} = M_B - M_A \quad (4.2)$$

onde M_A e M_B são os momentos magnéticos das sub-redes A e B em magnetons de Bohr. Os valores calculados para o modelo de Néel (n_B^{teo}) levam em conta que os momentos magnéticos dos cations de Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , possuem valores de $5\mu_B$, $4\mu_B$, $3\mu_B$, $1\mu_B$ e $0\mu_B$, respectivamente [44].

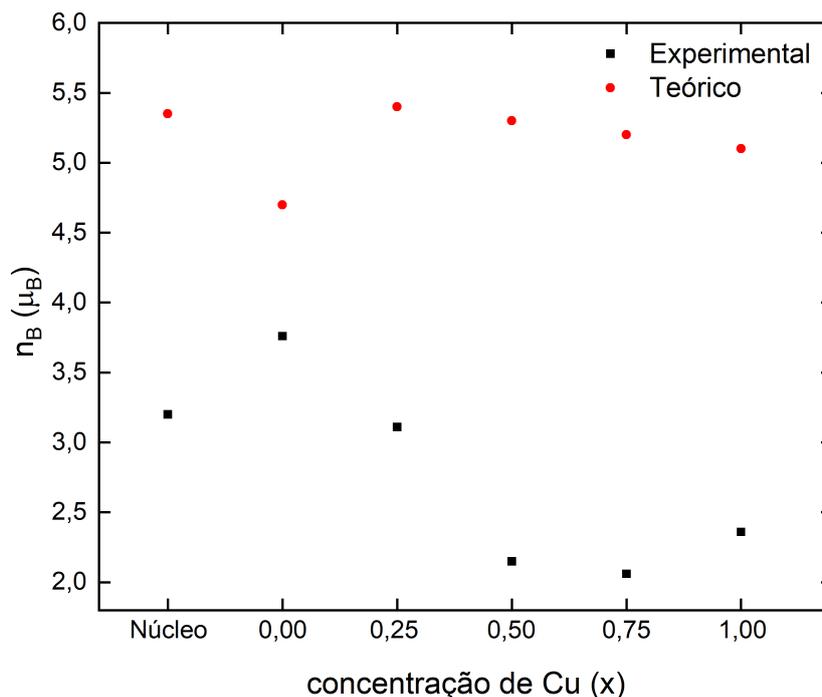


Figura 4.7: Momentos magnéticos teóricos (usando o modelo de Néel) e experimental, onde foram utilizadas as informações obtidas do refinamento de Rietveld no modelo.

A figura 4.7 mostra os dados teóricos e experimentais dos momentos magnéticos por formula unitária, onde foram utilizados as informações da estequiometria de cada amostra obtida pelo refinamento de Rietveld no modelo de Néel (equação 4.2), enquanto que o momento experimental foi obtido usando a equação 4.1. Nota-se grande discrepância entre os valores teóricos e experimentais, com os valores experimentais sendo bem menores que os teóricos. Para o núcleo, o erro percentual entre o valor experimental e o teórico foi de -41%, sendo que essa diferença pode ser atribuída ao enfraquecimento da interação antiferromagnética entre os momentos magnéticos dos sítios A e B, podendo ocorrer certas alterações nas direções dos momentos magnéticos. A explicação é que o Cu (na casca) e o Zn (no núcleo) ao entrar nos sítios da ferrita podem provocar um decréscimo

neste acoplamento favorecendo outra configuração de spin. O modelo de Yafet-Kittel leva em conta uma outra configuração e será utilizado para tentar a obtenção de um melhor acordo.

Para determinar o momento magnético no modelo de ordem magnética do tipo Yafet-Kittel [44], considera-se a distribuição de cátions nos sítios A e B, obtidos através do refinamento por Rietveld (ver seção 4.1.2). Neste modelo, o momento magnético por fórmula unitária (em μ_B) pode ser obtido pela diferença dos momentos magnéticos referentes às sub-redes dos sítios A e B, já que elas estão em direções opostas devido ao acoplamento antiferromagnético. Entretanto, neste modelo, o arranjo de spin não é colinear como no modelo de Néel, com a rede B sendo dividida em duas sub-redes B₁ e B₂, tendo momentos magnéticos de igual magnitude e cada um inclinado de maneira oposta no mesmo ângulo, α_{YK} , relativo a magnetização a 300 K. Portanto, n_B^{exp} pode ser obtido através da seguinte relação:

$$n_B^{exp} = M_B \cos \alpha_{YK} - M_A \quad (4.3)$$

onde M_B e M_A são os momentos magnéticos das sub-redes B e A (em μ_B) e α_{YK} é o ângulo de Yafet-Kittel. Para o cálculo do momento magnético dos sistemas núcleo@casca, M_A e M_B foram obtidos através da média ponderada dos momentos obtidos no núcleo e na casca (utilizando as estequiometrias encontradas pelo ajuste por Rietveld), utilizando a proporção porcentual de massa do núcleo e da casca. Vale ressaltar que esta hipótese considera o núcleo e a casca com crescimento em direções cristalinas muito próximas, com acoplamento ferromagnético entre sítios A (ou B) do núcleo e da casca, o que pode não ser totalmente verdadeiro. Entretanto, as imagens de alta resolução de TEM mostram pouco contraste entre direções dos planos da região de interface do núcleo com a casca, indicando ambos crescimentos na direção (111). Além disso, análise da espectroscopia Mössbauer, cuja discussão detalhada será feita adiante, mostra ajuste com apenas um sítio A para o núcleo e para a casca, reforçando a nossa hipótese. Dessa forma, um único α_{YK} é previsto. Estes valores foram calculados para serem idênticos aos valores de n_B^{exp} .

Este modelo foi utilizado com sucesso nas nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, com x variando de 0 a 1 por Topkaya e col. [44], onde eles encontraram valores de $\alpha_{YK} = 40^\circ$ para $x=0.3$. Este valor concorda muito bem com o obtido para núcleo neste trabalho ($\alpha_{YK} = 41^\circ$), com composição idêntica. Os valores de α_{YK} obtidos para todas as nanopartículas são mostrados na tabela 4.6. Para as amostras núcleo@casca,

nota-se que o ângulo α_{YK} aumenta com x , apresentando um máximo em $x=0.5$ e depois diminui. O aumento do ângulo deve estar relacionado com o enfraquecimento da interação antiferromagnética entre os sítios tetraédricos e octaédricos da ferrita. Isto coincide com a mudança da ocupação preferencial de Cu nos sítios A da casca para $x \leq 0.5$ e ocupação preferencial dos sítios B para $x \geq 0.75$. O que nos leva a concluir que Cu nos sítios A, enfraquece o acoplamento antiferromagnético mais do que a ocupação nos sítios B. Esta ocupação preferencial do Cu será visto e discutido adiante, com os resultados da Espectroscopia Mössbauer.

Tabela 4.6: Momentos magnéticos por fórmula unitária experimental (n_B^{exp}) e teórico (n_B^{teo}) obtidos para o núcleo e para as amostras casca@núcleo.

Amostras	n_B^{exp}	n_B^{teo}	α_{YK}
Unidades	$\mu_B/\text{f.u.}$	$\mu_B/\text{f.u.}$	grau
Núcleo	3.2	5.4	41
$x=0$	3.8	4.7	27
$x=0.25$	3.1	5.4	41
$x=0.50$	2.2	5.3	50
$x=0.75$	2.1	5.2	51
$x=1.00$	2.4	5.1	47

4.3 Magnetização em função da Temperatura

As curvas de histerese da magnetização com o campo aplicado variando entre -7 a 7 T foram obtidas para 5, 40, 80, 120, 150, 200K, além da temperatura de 300K (mostrada na seção anterior) para todas as amostras (ver fig. 4.8). Nota-se para todas as curvas, a presença de uma suave inclinação na saturação com derivada positiva que é atribuída a *spin canting* [29], presente devido provavelmente a desordem magnética na superfície das NPs. Isto impede a saturação mesmo em campos aplicados de 7 T. Destas curvas de histerese a 5 K e 300 K, foram obtidos os valores dos campos coercivos e magnetização de saturação nestas temperaturas (ver tabela 4.7), através de ajustes para campos entre 5 T e 7 T, que serão detalhados nos próximos parágrafos.

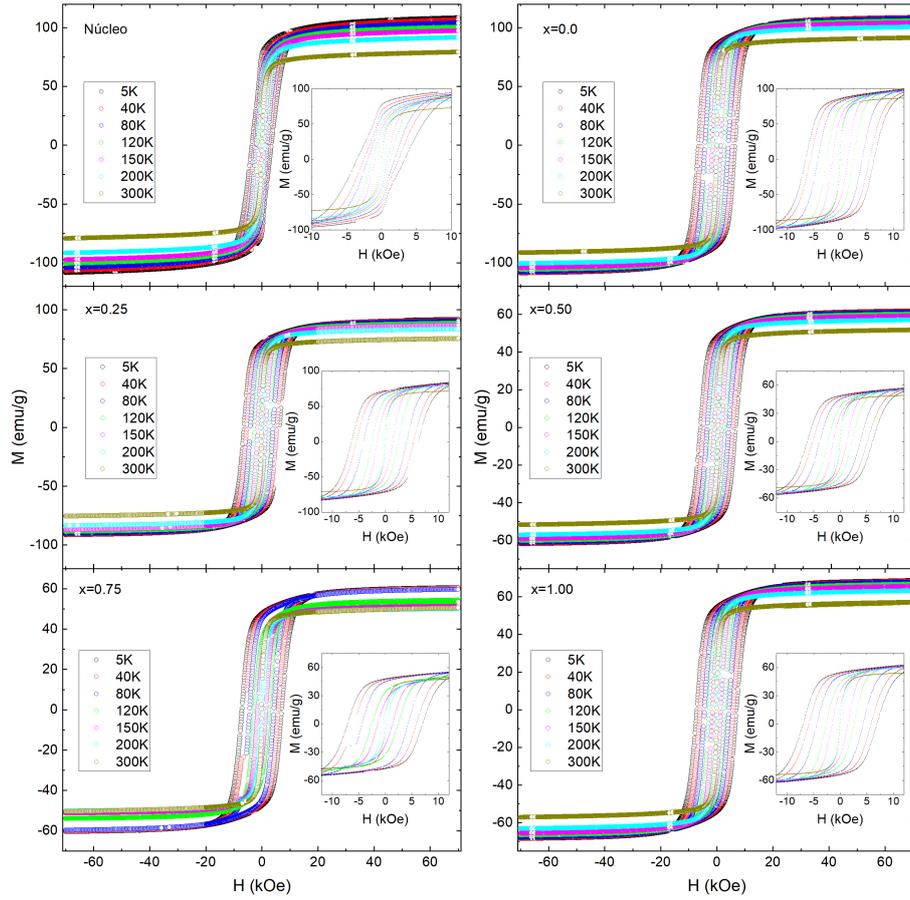


Figura 4.8: Curvas de magnetização das amostras para as temperaturas entre 5 K e 300 K, e respectivas ampliações das partes centrais das curvas (inserções dentro das figuras).

A partir das inserções dentro das figuras 4.8, é possível observar a diminuição do campo coercivo com o aumento da temperatura, cujo comportamento será melhor explorado posteriormente. Para a temperatura de 300 K, as coercividades das amostras tendem a zero com o menor valor sendo 7 Oe, indicando que as temperaturas de bloqueio para essas amostras estão entre 200 K e 300 K. Para as temperaturas de 5 K e 300 K foram determinados os campos coercivos (H_c) e magnetizações de saturação (M_S). As constantes de anisotropia efetiva para a temperatura de 5 K foram determinadas utilizando a relação [28]:

$$K_{eff}(0) = \mu_0 M_S \frac{H_a}{2} \quad (4.4)$$

onde H_a é o campo de anisotropia, e pode ser associado a $H_c(5K) = H_a/2$. Os valores obtidos são mostrados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores dos campos coercivos (H_c), magnetizações de saturação (M_S) a 5 e 300 K, constante de anisotropia efetiva (K_{eff}^{5K}) extraídos das análises das curvas de $M(H)$ a 5 K e 300 K, e a constante de anisotropia K_1 para as temperaturas 5 K e 300 K obtidos do parâmetro b da aproximação a saturação.

Amostras	H_c^{5K}	M_s^{5K}	$K_{eff}^{5K} \times 10^6$	$K_1^{5K} \times 10^6$	H_c^{300K}	M_s^{300K}	$K_1^{300K} \times 10^6$
Unidades	kOe	emu/g	erg/cm ³	erg/cm ³	kOe	emu/g	erg/cm ³
Núcleo	3.39	106	1.96	11.90	0.071	76	5.17
x=0	6.44	108	3.67	9.28	0.017	90	6.08
x=0.25	6.26	91	3.03	8.31	0.026	74	5.15
x=0.50	6.13	61	1.97	5.39	0.006	51	3.40
x=0.75	7.03	60	2.28	5.66	0.013	49	3.38
x=1.00	6.95	69	2.59	6.59	0.007	56	4.03

A amostra núcleo apresenta valores de magnetização de saturação e campo coercivo a temperatura ambiente de 79.2 emu/g e 0.071 kOe, respectivamente. Estes valores são similares aos determinados por Andersen [39] para uma amostra de composição e tamanho parecidos. Com a introdução de uma casca de magnetita ($x = 0$) recobrimo o núcleo, nota-se um aumento do campo coercivo a temperatura de 5 K passando de 3.39 kOe para 6.44 kOe, resultando em um forte aumento da anisotropia do sistema. Neste caso, a anisotropia efetiva passa de 1.96×10^6 para 3.67×10^6 erg/cm³, enquanto que o valor da magnetização de saturação praticamente não se altera. Analisando as amostras núcleo-casca, com a substituição de Fe por Cu da casca, observou-se um decréscimo da do campo coercivo e de K_{eff} a $T=5$ K, com o mínimo situado em $x=0.5$ e tendo um valor máximo local em $x=0.75$. Pela figura 4.8, observa-se que as magnetizações de saturação tendem a diminuir com o aumento da temperatura, que pode ser melhor observado quando compara-se as M_S para as temperaturas de 5 K e 300 K da tabela anterior, onde o núcleo possui $M_S^{5K}=106.4$ emu/g para 5 K e 76.0 emu/g para 300 K. Este tipo de comportamento é o esperado para estes materiais com acoplamento ferrimagnético.

É válido ressaltar que, na região de saturação da magnetização, as amostras apresentam uma leve inclinação, o que mostra que a magnetização de saturação não foi atingida mesmo para 7 T. Uma maneira de estimar a magnetização de saturação (M_S) com mais precisão através da curva de histerese a uma dada temperatura é através da lei de aproximação à saturação para altos campos aplicados [51], entre 5 T e 7 T, dada por:

$$M(H) = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) + \chi_{Hf} H \quad (4.5)$$

onde χ_{Hf} é a susceptibilidade magnética a alto campo e $b = 8K_1^2/105\mu_0^2M_S^2$ [60]. No caso de ferrita de cobalto com anisotropia cúbica, esta constante de anisotropia é representada pela constante de anisotropia cúbica K_1 [61]. Desta aproximação é possível extrair K_1 e M_S . Para as temperatura de 5 K e 300 K, estes valores foram determinados e são mostrados na tabela 4.7, onde o termo linear foi desprezado por ser considerado pequeno. Observa-se uma forte dependência de K_1 com a temperatura. Por exemplo, para o núcleo a temperatura ambiente, o valor de K_1 é de 5.17×10^6 erg cm⁻³ e aumenta para 11.9×10^6 erg cm⁻³ com o decréscimo da temperatura a 5 K. Ramana e col. [61] encontraram para CoFe₂O₄ a 300 K, $K_1 = 8.2 \times 10^6$ erg cm⁻³ e 16.0×10^6 erg cm⁻³ a 10 K. É válido ressaltar que $K_1^{5K} \gg K_{eff}^{5K}$ para todas as amostras. Já os valores de M_S obtidos a 300 K (ver tabela 4.7) são em geral um pouco inferiores (≈ -2.0 % para maioria das amostras) daqueles extraídos dos ajustes das curvas de magnetização (ver tabela 4.5).

As medidas de ZFC-FC para o núcleo e para as amostras núcleo-casca foram realizadas utilizando como temperatura inicial 5 K e final 400 K, o campo aplicado durante a medida foi de 100 Oe. Os resultados das medidas são mostradas na figura 4.9.

A curva de ZFC-FC para a amostra do núcleo apresenta um comportamento anômalo, diferente das curvas padrões observadas na literatura, onde a curva ZFC apresenta um máximo e depois um suave decréscimo com o aumento da temperatura que são observados nas figuras 4.9(a). Entretanto, o inusitado está na curva de resfriamento FC observado no núcleo, onde, ao invés de apresentar uma reversibilidade numa faixa de temperatura até atingir a irreversibilidade, divergindo então com ligeiro aumento da magnetização com o resfriamento, ela começa a divergir desde o início do resfriamento, apresentando uma faixa de temperatura onde a curva FC apresenta valores da magnetização inferiores a da ZFC (entre 283 K a 400 K). A ausência da parte reversível na amostra do núcleo é atribuído a presença de partículas maiores nesta amostra, bloqueadas, com o sistema não atingindo a reversibilidade mesmo a 400 K.

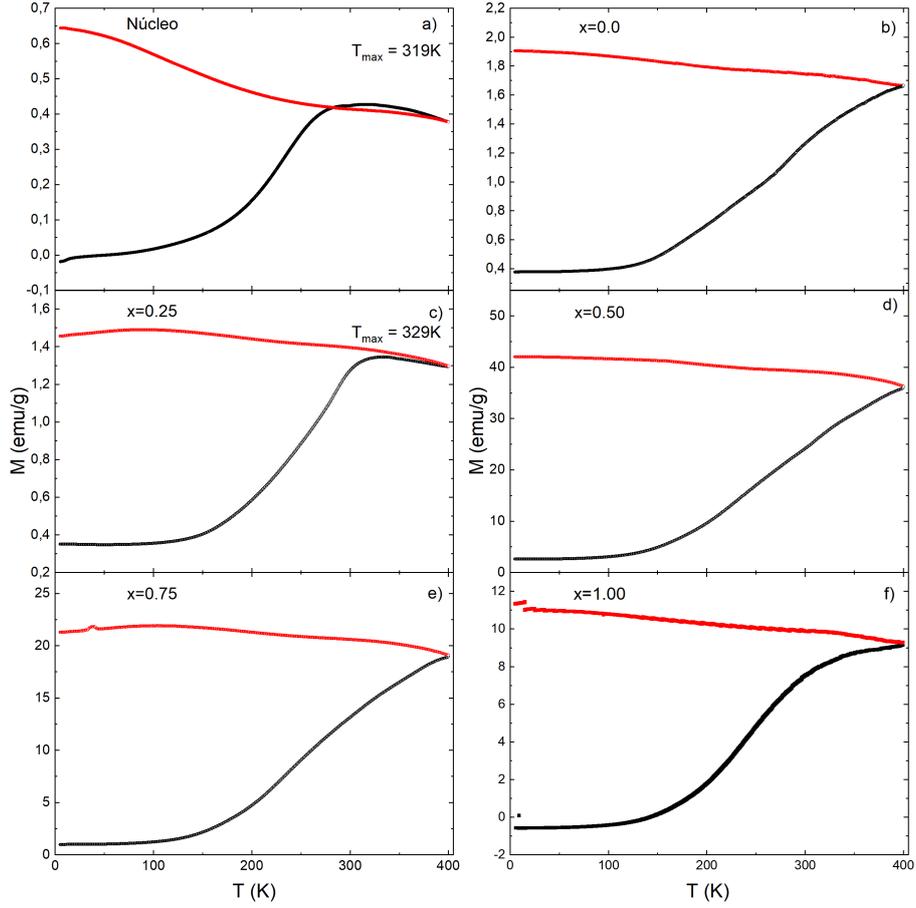


Figura 4.9: Medidas de magnetização em função da temperatura nos modos *Zero Field-Cooling* (ZFC) e *Field-Cooling* (FC), para as amostras de núcleo, e núcleo-casca com $x = 0.0$, 0.25, 0.5, 0.75 e 1.00.

As curvas FC das amostras apresentam um ligeiro declínio para as temperaturas mais baixas. Este ligeiro declínio é transformado em ponto de inflexão para o núcleo, mas também é presente nas outras amostras núcleo-casca (ver figuras 4.9 (c), (d) e (e)), indicando a presença de interação, provavelmente de origem dipolar, em todas as amostras. O comportamento anômalo, com o ramo da curva FC sendo inferior a da ZFC em certas faixas de temperatura para o núcleo também deve estar relacionado com algum tipo de interação entre as nanopartículas. Entretanto, ainda não encontramos uma explicação do tipo de interação que pode provocar este efeito e porque aparecem somente nesta amostra.

As temperaturas máximas das curvas ZFC (T_{max}) para as amostras núcleo e núcleo-casca ($x = 0.25$) são 319 e 335 K, respectivamente. Usando a equação 1.15 com $T_{max} \approx T_B$, as anisotropias efetivas são calculadas e mostradas na tabela 4.6. Para

as outras amostras, $x=0.0$, 0.5 , 0.75 e 1.0 , não foi possível determinar T_{max} , já que as curvas de ZFC não apresentam picos no intervalo de temperatura considerado. O valor de T_{max} encontrado para o núcleo (319 K) está próximo dos encontrados na literatura para amostras com estequiometria e tamanhos parecidos. Para amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, estes valores variam entre 250 K e valores acima de 400 K dependendo da concentração de Co na nanopartícula entre $x = 0.5$ e 1 [44, 45]. Os altos valores das T_{max} observados para as amostras núcleo-casca devem estar ligados as interações dipolares não desprezíveis entre as partículas, fato este corroborado pelas aglomerações presentes observadas nas imagens de TEM. As interações inter partículas aumentam T_{max} como mostrado por Garcia-Otero e col. [43].

Outra maneira de estimar a temperatura de bloqueio das nanopartículas é através da determinação da temperatura de bloqueio médio. Este valor é extraído realizando a derivada da diferença das magnetizações dos ramos ZFC-FC com relação a temperatura, onde obtém-se a distribuição de temperaturas de bloqueio. A equação abaixo representa o cálculo para a obtenção da distribuição de temperaturas de bloqueio.

$$f(T_B) = \frac{1}{T} \frac{d}{dT} (M_{ZFC} - M_{FC}) \quad (4.6)$$

Os resultados de T vs $f(T_B)$ são mostrados na figura 4.10, onde este fator foi escolhido (em vez de $f(T_B)$) em razão da melhor visualização das curvas experimentais e ajustes. Estes ajustes foram realizados através de funções log-normal (curvas em vermelho), onde foram extraídos os valores médios das temperaturas de bloqueio ($\langle T_B \rangle$) e a incerteza foi estimada através da largura para o melhor ajuste obtido (σ). A forma complicada de $Tf(T_B)$, dificultando os ajustes, provavelmente deve-se ao fato de que a equação 4.6 é válida para distribuição de partículas não interagentes. Nas nossas amostras, principalmente para as NPs núcleo-casca, temos a presença de interação já discutida nos parágrafos anteriores. As anisotropias efetivas, calculadas de $\langle T_B \rangle$ através da equação 1.15, são mostradas na tabela 4.8. Para as amostras de núcleo-casca, a anisotropia efetiva é máxima para a amostra com a casca com $x=0.50$ e mínima com $x=0.25$. A amostra $x=0.25$, mostra possível dupla distribuição, com outra função mais estreita e com máximo situado em maiores temperaturas. Optamos por encontrar apenas uma distribuição que contemplasse o comportamento geral da curva.

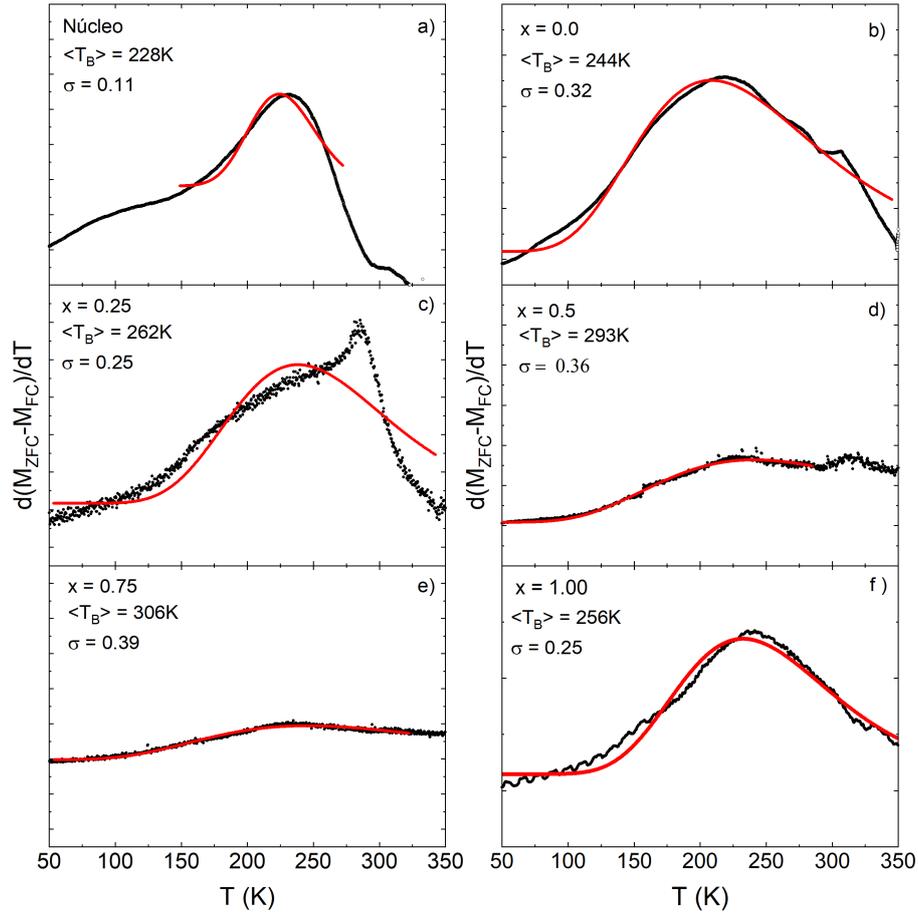


Figura 4.10: $Tf(T_B)$ em função de T para as amostras núcleo, núcleo@casca com $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.0 e seus respectivos ajustes obtidos pela função log-normal (linhas vermelhas).

As temperaturas de bloqueio médios ($\langle T_B \rangle$) obtidas através das análises das distribuições encontram-se abaixo da temperatura ambiente (≈ 300 K), sendo que a única amostra que se encontra acima é a amostra $x = 0.75$, com $\langle T_B \rangle = 306$ K. Ao comparar as constantes de anisotropia encontradas através das temperaturas de bloqueio médio (ver tabela 4.8) com as determinadas pela equação 4.4, nota-se uma grande diferença entre os valores para cada uma das amostras. Essa diferença está relacionada com a anisotropia não ser constante com a temperatura e anisotropia determinada pela temperatura de bloqueio médio refletir esta dependência levando em conta a distribuição de tamanhos das partículas. Por ser uma média envolvendo o desbloqueio das nanopartículas com a temperatura, este valor será levado em conta para estimar o tempo de relaxação de Néel.

Tabela 4.8: Valores de temperatura máxima (T_{max}), temperatura de bloqueio média ($\langle T_B \rangle$), constantes de anisotropias efetivas extraídas de T_{max} ($K_{eff}^{T_{max}}$) e constante de anisotropia efetiva ($K_{eff}^{\langle T_B \rangle}$) extraída da temperatura de bloqueio média e a largura da distribuição log-normal (σ).

Amostras	T_{max}	$K_{eff}^{T_{max}} \times 10^6$	$\langle T_B \rangle$	$K_{eff}^{\langle T_B \rangle} \times 10^6$	σ
Unidades	K	erg/cm ³	K	erg/cm ³	
Núcleo	319	1.34	228	0.96	0.11
x=0	-	-	244	0.59	0.32
x=0.25	329	1.38	262	0.46	0.25
x=0.50	-	-	293	1.18	0.36
x=0.75	-	-	306	0.59	0.39
x=1.00	-	-	256	0.56	0.25

Uma outra maneira de determinar as temperaturas de bloqueio médio é através da análise da magnetização remanente reduzida (M_r/M_S) em função da temperatura, mostrado na figura 4.11. Nota-se uma diminuição da magnetização remanente reduzida com a temperatura, onde para a amostra núcleo é observada uma diminuição praticamente linear com a temperatura, enquanto que para os sistemas núcleo/casca observa-se um decaimento não linear, com uma queda mais abrupta ocorrendo para as amostras com $x=0.50$ e 0.75 . A magnetização remanente reduzida a 5 K é próximo de 0.8 para as amostras núcleo@casca e de 0.7 para a amostra núcleo. Estes valores são superiores ao valor de 0.5 esperado para esta temperatura em sistemas não interagentes, anisotropia uniaxial e com distribuição aleatória dos eixos, segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth [50]. Valores de (≈ 0.83) são encontrados em sistemas com anisotropia cúbica [64]. Como as imagens de TEM mostram a presença de amostras facetadas (ou hexaédricas) em algumas amostras, a presença de anisotropias cúbicas devem estar presentes e dominantes nas nossas amostras, sobretudo para as amostras núcleo@casca, mas também para a amostra núcleo de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. A determinação da temperatura de bloqueio médio ($\langle T_B \rangle$) neste experimento é obtida através do cálculo da derivada parcial de M_r em função de T , já que temos a seguinte relação [65]:

$$T_B f(T_B) \propto -\frac{\partial(M_r(T))}{\partial T} \quad (4.7)$$

Com a função de distribuição das temperaturas de bloqueio, poderíamos ajustar

a curva por uma função (lognormal, por exemplo) e determinar $\langle T_B \rangle$ e então K_{eff} . Entretanto, não foi possível fazer estas análises devido aos poucos pontos experimentais obtidos.

Em relação a anisotropia cúbica ou uniaxial das amostras, Coppola e col. [62] estudando nanopartículas de ≈ 10 nm em $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparadas por síntese hidrotérmica, observou evidências de anisotropia cúbica para $x < 0.5$. Neste trabalho, o nosso núcleo ($\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e as outras amostras núcleo@casca, com a casca de $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, a presença de anisotropia cúbica ou uniaxial predominante necessita ser investigada e discutida. A anisotropia cúbica vem da própria estrutura cristalina das ferritas que é cúbica para o material massivo. Entretanto, quando os diâmetros das partículas vai diminuindo, como consequência do efeito do confinamento e da ausência de continuidade na interação de troca entre spins vizinhos na superfície, aparece uma anisotropia de superfície de Néel. Esta contribuição é localmente uniaxial (K_{SR}), cujo valor vai a zero para uma partícula perfeitamente esférica. Em particular, se considerarmos uma forma elipsoidal de excentricidade (e), ela adquire o valor $K_S = 4/15e^2 K_{SR}$ [63]. No nosso caso, as imagens de microscopia mostradas para o núcleo (ver figura 4.1 e TEM de alta resolução para a amostra $x=0.75$ (ver figura 4.2) mostram nitidamente muitas partículas com a forma hexagonais (ou facetadas), não chegando na simetria esférica (ou elipsoidal) corroborando com a predominância da anisotropia cúbica observada nas curvas de remanência. Além disso, valores de K_1 a 5 K e 300 K são valores condizentes com valores de sistemas cúbicos de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, mostrando o caráter cristalino das nossas amostras. No entanto, devido a efeitos de confinamento provocado pelas dimensões nanométricas das amostras, a anisotropia uniaxial efetiva (K_{eff}) acaba prevalecendo quando observado $H_c(T)$, sendo formada, além da anisotropia magnetocristalina remanescente, pela anisotropia de superfície, magneto-elástica e de forma. Os bons ajustes obtidos de $H_c(T)$ corroboram esta hipótese.

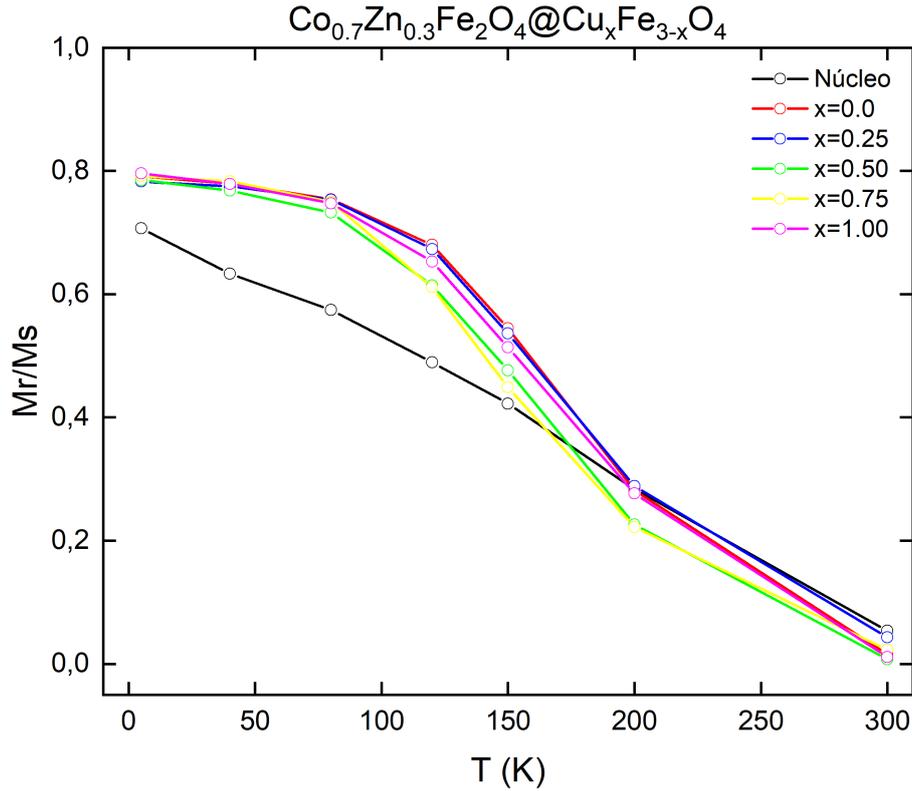


Figura 4.11: Magnetização remanescente reduzida (M_R/M_S) em função da temperatura para todas as amostras.

O processo de reversão da magnetização de um sistema núcleo-casca de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pode ser analisado através de uma análise teórica desenvolvida para bicamadas de nanoestruturas rigidamente acopladas dura/mole entre o núcleo e a casca. Dentro desta aproximação, o campo coercivo resulta [74, 75]:

$$H_c = 2 \frac{K_{eff}^n f_n + K_{eff}^c f_c}{M_S^n f_n + M_S^c f_c} \quad (4.8)$$

onde M_S , f e K_{eff} é a magnetização de saturação, a fração volumétrica e a anisotropia efetiva, respectivamente, de cada fase (n =núcleo e c =casca).

Para determinar com melhor precisão o comportamento da anisotropia em função da temperatura, curvas de campo coercivo (H_c) versus temperatura foram construídas. Na figura 4.12 são apresentados os campos coercivos das amostras em função da temperatura. Assim como o comportamento das medidas de magnetização remanescente reduzida, as curvas de H_c apresentam comportamento não linear. Este tipo de comportamento cor-

robora com a existência de distribuições de tamanhos das NPs, e portanto da anisotropia efetiva, K_{eff} , além do fato da existência da sua dependência com a temperatura. Por esta razão, as curvas foram ajustadas através da expressão 1.26 com $j=3/4$, que considera partículas com anisotropia uniaxiais com eixos fáceis distribuídos aleatoriamente, com parâmetros de ajuste $K_{eff}(0)$ e B . Os ajustes foram excelentes e os parâmetros obtidos são dados na tabela 4.9. Vale ressaltar que Torres e col. [36] só conseguiram bons ajustes utilizando $j=1/2$ em ≈ 13 nm de $\text{Co}_{0.68}\text{Fe}_{2.32}\text{O}_4$ obtendo $K_{eff}(0)=3.78(2)\times 10^6$ erg cm^{-3} , enquanto Mehdaoui e col. [66] em Fe_3O_4 , utiliza valor de $j=0.8$, um pouco maior do que $3/4$.

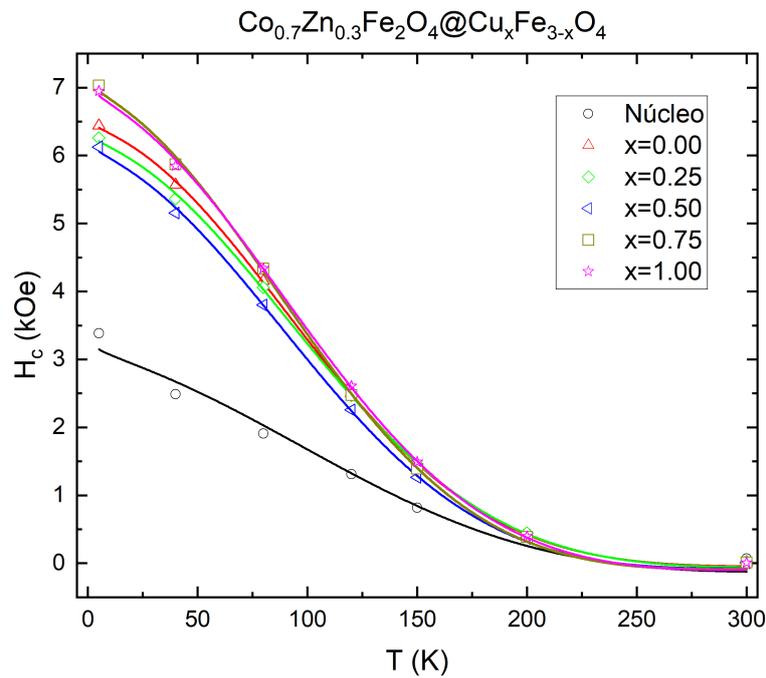


Figura 4.12: Curvas de campo coercivo em função da temperatura (símbolos) e seus respectivos ajustes (linhas) utilizando a equação 1.26.

Tabela 4.9: Parâmetros $K_{eff}(0)$ e B obtidos dos ajustes das curvas de campo coercivo em função da temperatura, Figura 4.12.

Amostras	$K_{eff}(0) \times 10^6$	$B \times 10^{-5}$
Unidades	erg/cm ³	K ⁻²
Núcleo	2.17 ± 0.15	5.6 ± 1.6
x=0	3.83 ± 0.43	4.5 ± 0.3
x=0.25	3.14 ± 0.48	4.5 ± 0.4
x=0.50	2.08 ± 0.35	2.4 ± 0.5
x=0.75	2.36 ± 0.45	4.5 ± 0.6
x=1.00	2.68 ± 0.42	4.3 ± 0.4

Os parâmetros $K_{eff}(0)$ obtidos pelos ajustes concordam razoavelmente com os obtidos pela equação 4.4, mostrados na tabela 4.7, considerando as incertezas.

As diferentes análises das anisotropias das nanopartículas produziram resultados interessantes, cujo comportamento é mostrado na figura 4.13. Nesta figura, a linha representa a variação da anisotropia em função da temperatura extraída dos ajustes da variação do campo coercivo com a temperatura ($K_{eff}(0)e^{-BT^2}$). As linhas tracejadas azul e vermelha representam as anisotropias efetivas médias extraídas de $\langle T_B \rangle$ e T_{max} , respectivamente. Estas temperaturas de bloqueio são indicadas por flechas na cor respectiva. Nota-se que estas anisotropias médias são superiores aos valores nominais teóricos da anisotropia no valor da respectiva temperatura de bloqueio considerada. Apenas para as amostras núcleo@casca com $x=0$ e 0.25 , os valores de $K_{eff}^{\langle T_B \rangle}$ são próximos aos valores da linha preta. Para as outras amostras, os valores são muito superiores ao respectivo valor da linha preta. Já para as duas amostras onde foi possível determinar $K_{eff}^{\langle T_{max} \rangle}$, estes valores revelaram-se muito superiores. Se notarmos a origem através dos quais os valores de anisotropia são determinados, percebemos que representam coeficientes de anisotropia médios, sendo $K_{eff}^{\langle T_B \rangle}$ relacionado com a temperatura de bloqueio pesada pela distribuição de tamanhos das NPs enquanto que $K_{eff}^{\langle T_{max} \rangle}$ é relacionado com os diâmetros das NPs mais prováveis. Estas médias revelaram ser maiores do que os os valores obtidos dos ajustes dos campos coercivos nas respectivas temperaturas de bloqueio.

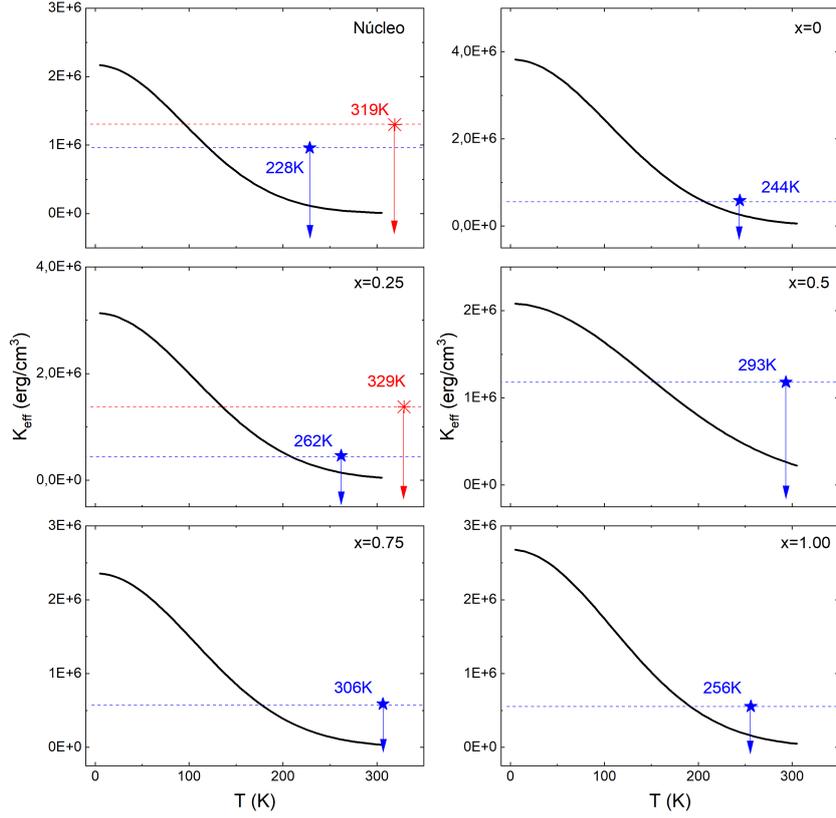


Figura 4.13: Anisotropia efetiva em função da temperatura para as amostras obtidas a partir de $H_c(T)$ (linhas). As estrelas azuis e os asteriscos vermelhos são as anisotropias efetivas médias obtidas da temperatura de bloqueio média e da temperatura máxima da curva ZFC, respectivamente. Estas temperaturas são indicadas com flechas azuis e vermelhas, respectivamente.

4.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos para as amostras foram realizados a temperatura de 80 K, com campo aplicado (B_{apl}) de 4 T e 12 T e sem campo (0 T), utilizando uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Os ajustes teóricos foram realizados utilizando o programa Normos adotando três sextetos e um dubleto para o núcleo e 4 sextetos e um dubleto para o sistema núcleo@casca. Foram utilizados as razões das intensidades das linhas $I_1/I_3 = D_{13} = 3$ e $I_2/I_3 = D_{23}$ como parâmetro de ajuste para todos os sub-espectros. Utilizou-se a expressão, $\sin^2 \theta = \frac{2D_{23}}{4+D_{23}}$ [67] para estimar o ângulo entre os momentos magnéticos dos sítios e a direção do campo magnético aplicado. Os ajustes foram iniciados para os espectros com campo aplicado de 12 T. Os espectros ajustados bem como os sub-espectros são mostrados na figura 4.14 e os parâmetros dos ajustes são mostrados na tabela 4.10.

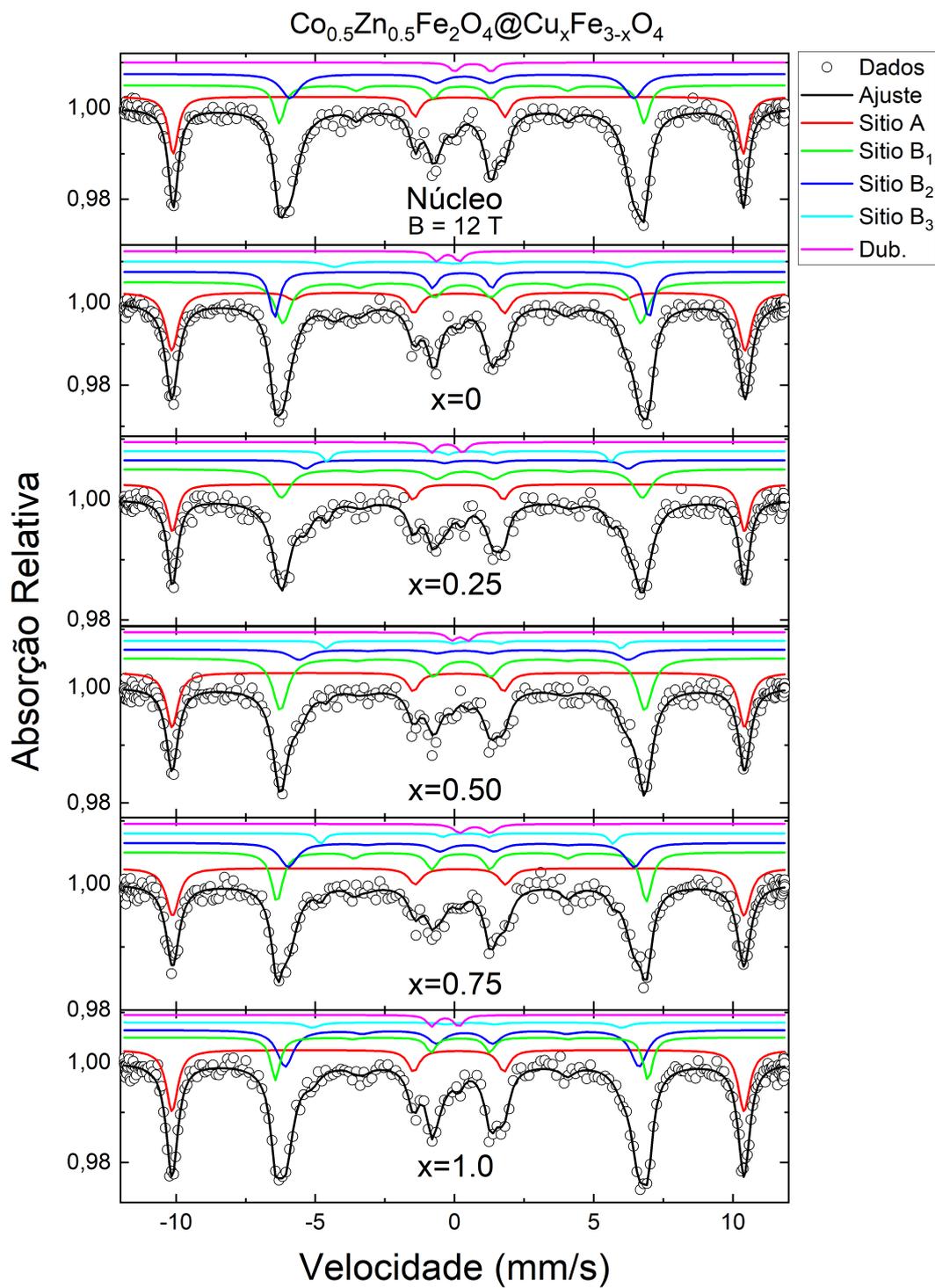


Figura 4.14: Medidas dos Espectros Mössbauer (símbolos) e respectivo ajuste (linha cheia preta) a 80 K com $B_{apl}=12$ T. As linhas coloridas representam os sub-espectros dos diferentes sítios.

Tabela 4.10: Parâmetros utilizados para os ajustes dos espectros Mössbauer com campo aplicado de 12 T, com quatro sub-espectros para o núcleo (3 sextetos e 1 dubleto), e cinco subespectros para os sistemas núcleo/casca (4 sextetos e 1 dubleto). Os parâmetros são os desvios isométricos (δ), campos quadrupolares (ε), campos hiperfinos (B_{hyf}), áreas relativas dos subespectros (Área) e θ são os ângulos entre os momentos magnéticos do respectivo sítio com a direção do campo magnético aplicado.

$B_{apl} = 12T$							
Amostra	Sítios	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hyf} (T)	Área (%)	D_{23}	θ (grau)
Núcleo	A	0.28	-0.06	63.5	29.7	0.00	0
	B ₁	0.38	-0.01	40.6	24.0	0.39	205
	B ₂	0.41	-0.05	38.3	43.3	0.00	180
	Dub	0.77	1.31	-	3.0	-	-
x=0.0	A	0.27	-0.04	63.8	36.6	0.35	24
	B ₁	0.39	-0.05	41.7	15.6	0.00	180
	B ₂	0.38	-0.02	39.8	40.0	0.33	203
	B ₃	0.76	0.13	32.4	5.7	0.00	180
	Dub	-0.13	0.83	-	2.1	-	-
x=0.25	A	0.25	0.06	63.7	28.9	0.00	0
	B ₁	0.43	-0.11	40.2	54.1	0.19	197
	B ₂	0.62	-0.12	35.9	9.0	0.00	180
	B ₃	0.66	-0.06	31.6	4.1	0.00	180
	Dub	-0.16	1.10	-	3.9	-	-
x=0.5	A	0.25	-0.01	63.7	31.5	0.00	0
	B ₁	0.39	0.01	40.6	48.8	0.09	192
	B ₂	0.44	0.01	36.7	15.5	0.31	202
	B ₃	0.85	-0.13	32.9	2.1	0.00	180
	Dub	0.31	0.59	-	2.1	-	-
x=0.75	A	0.28	-0.07	63.6	33.8	0.00	0
	B ₁	0.35	0.02	41.1	27.8	0.34	203
	B ₂	0.46	-0.21	38.5	31.7	0.18	197
	B ₃	0.53	0.04	32.6	2.8	0.00	180
	Dub	0.85	1.01	-	3.9	-	-
x=1.0	A	0.25	-0.03	63.7	33.8	0.00	0
	B ₁	0.35	0.04	41.5	15.7	0.10	193
	B ₂	0.43	-0.09	39.4	42.7	0.24	199
	B ₃	0.62	-0.14	34.5	4.8	0.00	180
	Dub	-0.22	0.97	-	3.0	-	-

Através da análise dos parâmetros hiperfinos, foi identificado os sextetos relativos aos sítios A e B das ferritas. Por exemplo, no caso do núcleo, um dos sextetos corresponde ao sítio A e os outros dois sextetos aos sítios B (denominados B_1 e B_2). Os valores do deslocamento isomérico do sítio tetraédrico (A) varia entre 0.25 a 0.28 mm/s e para os sítios octaédricos do núcleo (B_1 e B_2) varia entre 0.38 e 0.43 mm/s. Todos os valores de desdobramento quadrupolar para todos os sítios são baixos, típico das ferritas, variando entre -0.21 a 0.13 mm/s. No caso das amostras núcleo@casca, novamente pela comparação dos parâmetros hiperfinos foi possível identificar o sexteto B_3 como pertencente a ferrita de cobre da casca, com valores de deslocamento isomérico maiores, variando entre 0.62 e 0.85 mm/s. Tentativas de aumentar o número de sextetos para 5 para tentar levar em conta o sítio A da casca distinto do sítio A do núcleo não foram bem sucedidos. Portanto, isso nos fez concluir que o sítio A deve representar os parâmetros hiperfinos médios dos átomos de Fe no núcleo e na casca. O dubleto foi atribuído a presença de partículas muito pequenas que são paramagnéticas a temperatura de 80K. A presença do dubleto devido à partículas pequenas também foi observado em espectros à 77K por Bajorek e col.[90] para nanopartículas de $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$. Para os ajustes dos espectros para campos aplicados de 0 T e 4 T, as razões das populações dos sítios, isto é $\text{Área}(B_1)/\text{Área}(A)$, $\text{Área}(B_2)/\text{Área}(B_1)$, $\text{Área}(B_3)/\text{Área}(B_2)$ foram mantidos como as razões obtidas dos ajustes para $B_{apl} = 12T$. Com o uso destas restrições, as áreas dos sextetos obtidas foram praticamente iguais para todos os campos aplicados de cada amostra. Na figura 4.17 são apresentados os valores dos campos hiperfinos em função do campo magnético aplicado. Como pode ser observado nesta figura, os campos hiperfinos no sítio A aumenta linearmente com o campo magnético aplicado, enquanto os sítios B_1 , B_2 e B_3 , decrescem linearmente com o campo magnético aplicado. Este resultado confirma as identificações corretas dos sítios A e B do núcleo e das amostras núcleo@casca, já que $B_{hyp}(B_{apl}) = B(0) \pm B_{apl}$, com o sinal positivo para os sítios A e para o sinal negativo para os sítios B, devido ao acoplamento antiferromagnético entre estes sítios.

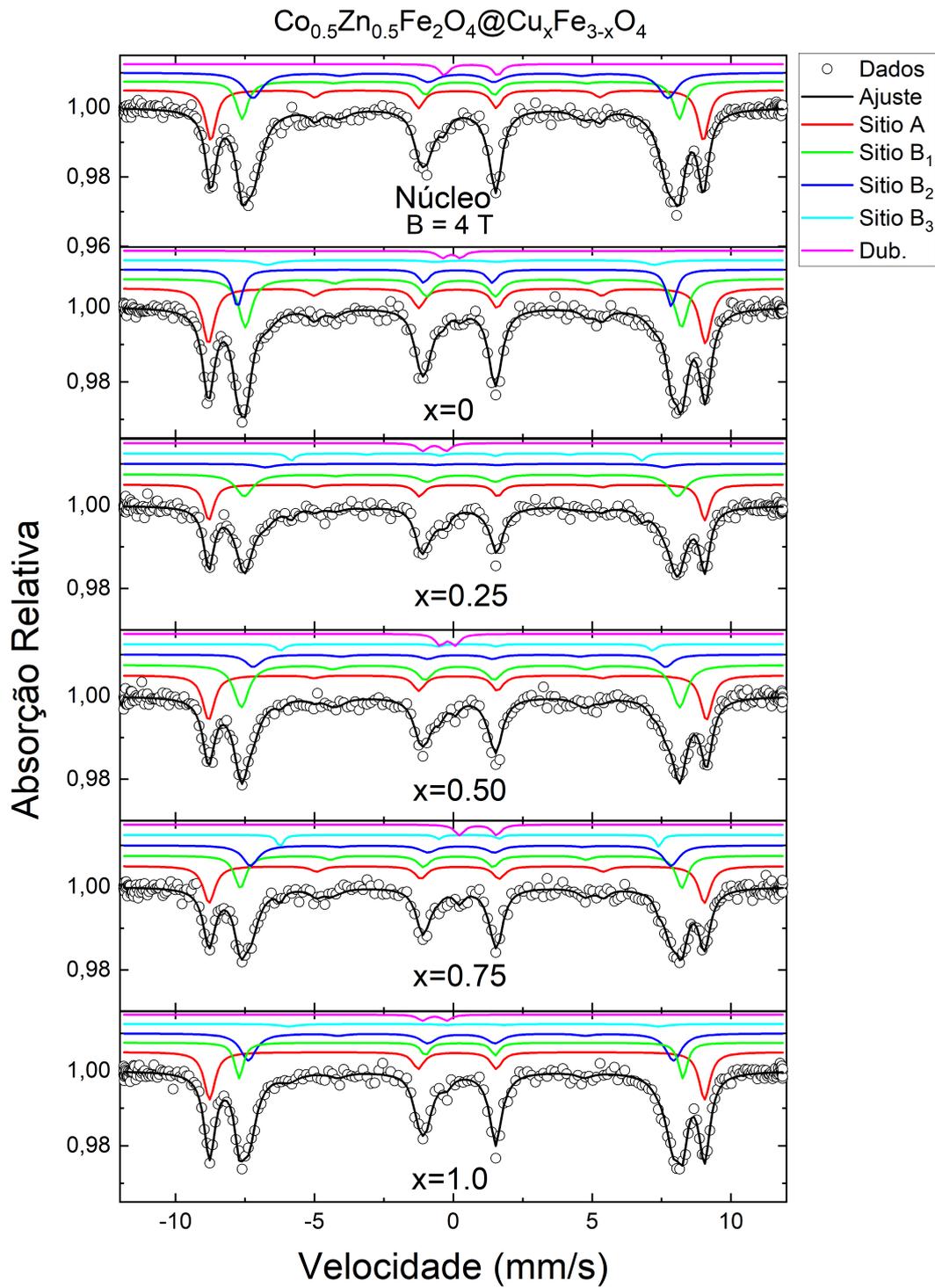


Figura 4.15: Medidas dos Espectros Mössbauer (símbolos) e respectivo ajuste (linha cheia preta) a 80 K com $B_{apl}=4$ T. As linhas coloridas representam os subspectros dos diferentes sítios.

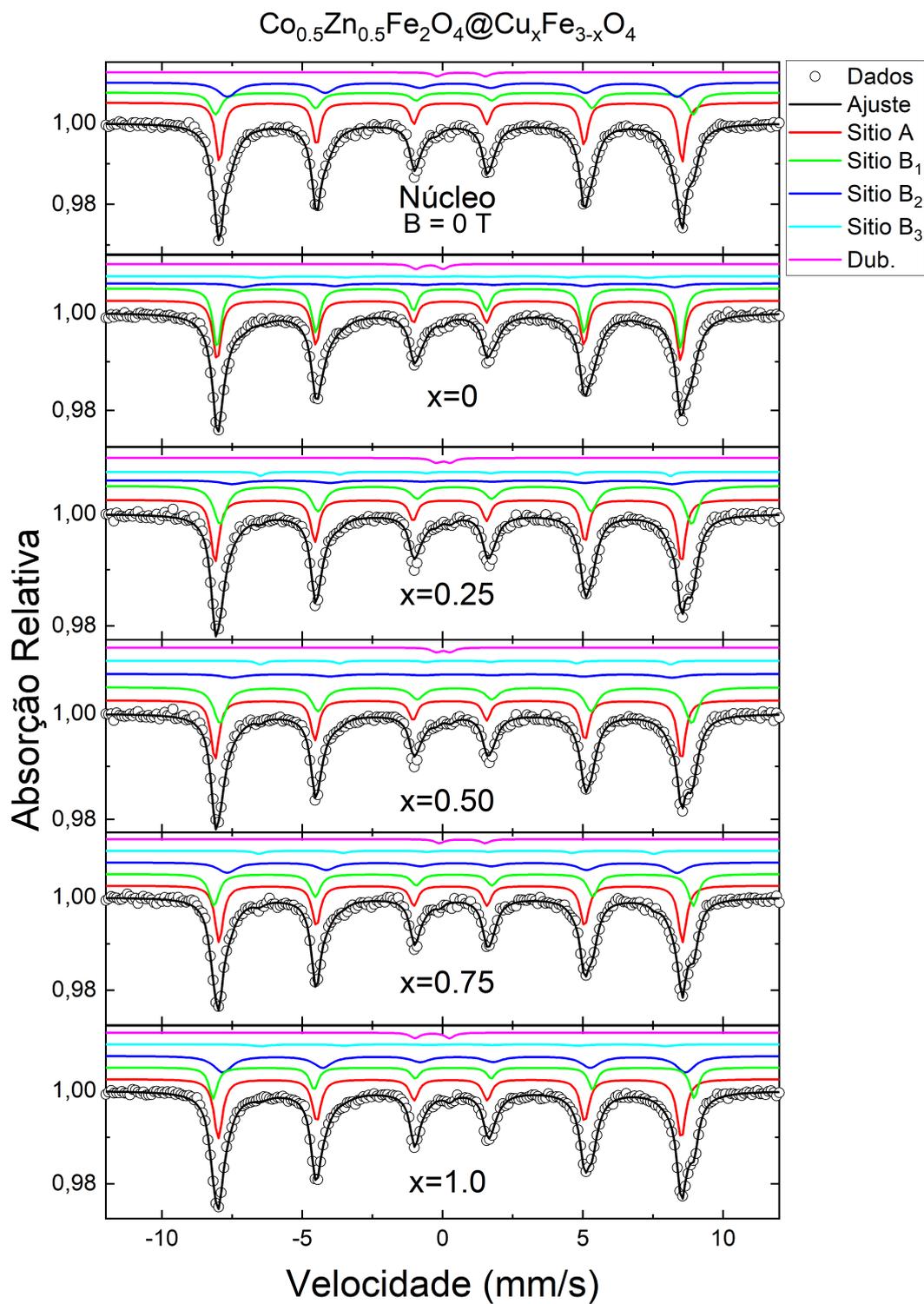


Figura 4.16: Medidas dos Espectros Mössbauer (símbolos) e respectivo ajuste (linha cheia preta) a 80 K sem campo aplicado ($B_{apl}=0 \text{ T}$). As linhas coloridas representam os subspectros dos diferentes sítios.

Tabela 4.11: Parâmetros utilizados para os ajustes dos espectros Mössbauer com campo aplicado de 4 T, com quatro sub-espectros para o núcleo (3 sextetos e 1 dubleto), e cinco sub-espectros para os sistemas núcleo/casca (4 sextetos e 1 dubleto). Os parâmetros são os desvios isométricos (δ), campos quadrupolares (ε), campos hiperfinos (B_{hyf}), áreas relativas dos sub-espectros (Área) e θ são os ângulos entre os momentos magnéticos do respectivo sítio com a direção do campo magnético aplicado.

$B_{apl} = 4T$							
Amostra	Sítios	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hyf} (T)	Área (%)	D_{23}	θ (grau)
Núcleo	A	0.25	-0.01	55.0	29.6	0.39	25
	B ₁	0.36	0.03	48.8	23.9	0.13	195
	B ₂	0.38	-0.02	46.3	43.2	0.30	202
	Dub	0.75	1.92	-	3.4	-	-
x=0.0	A	0.26	-0.04	55.5	36.8	0.36	24
	B ₁	0.34	0.10	49.7	15.7	0.00	180
	B ₂	0.37	-0.04	47.7	40.3	0.23	199
	B ₃	0.46	-0.36	41.5	5.7	0.00	180
	Dub	0.06	0.62	-	1.5	-	-
x=0.25	A	0.27	-0.06	55.4	28.9	0.21	19
	B ₁	0.39	-0.02	48.4	54.1	0.19	198
	B ₂	0.56	-0.04	44.5	9.0	0.00	180
	B ₃	0.62	-0.06	39.2	4.1	0.54	209
	Dub	-0.57	0.85	-	3.9	-	-
x=0.5	A	0.27	-0.02	55.6	31.0	0.17	16
	B ₁	0.35	0.04	48.9	48.1	0.27	201
	B ₂	0.35	-0.03	46.0	15.3	0.46	207
	B ₃	0.59	-0.02	41.6	2.1	0.00	180
	Dub	-0.09	0.55	-	3.4	-	-
x=0.75	A	0.29	-0.11	55.3	33.7	0.42	26
	B ₁	0.34	0.10	49.3	27.7	0.34	203
	B ₂	0.39	-0.02	46.9	31.7	0.18	197
	B ₃	0.68	0.02	42.3	2.8	0.00	180
	Dub	1.00	1.35	-	4.0	-	-
x=1.0	A	0.25	-0.01	55.3	34.1	0.00	0
	B ₁	0.37	0.03	49.5	15.9	0.00	180
	B ₂	0.40	-0.02	47.5	43.0	0.20	198
	B ₃	0.88	-0.05	41.3	4.9	0.00	180
	Dub	-0.57	0.88	-	2.2	-	-

Tabela 4.12: Parâmetros utilizados para os ajustes dos espectros Mössbauer sem campo aplicado (0 T), com quatro subespectros para o núcleo (3 sextetos e 1 dubleto), e cinco subespectros para os sistemas núcleo/casca (4 sextetos e 1 dubleto). Os parâmetros são os desvios isométricos (δ), campos quadrupolares (ε), campos hiperfinos (B_{hyf}), áreas relativas dos subespectros (Área) e θ são os ângulos entre os momentos magnéticos do respectivo sítio com a direção do campo magnético aplicado.

$B_{apl} = 0T$						
Amostra	Sítios	δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hyf} (T)	Área (%)	D_{23}
Núcleo	A	0.39	0.01	51.1	30.1	2.00
	B ₁	0.52	0.02	52.8	24.3	2.00
	B ₂	0.51	-0.12	49.7	44.0	2.00
	Dub	0.77	1.72	-	1.5	2.00
x=0.0	A	0.36	-0.02	51.3	37.1	2.00
	B ₁	0.50	0.01	53.3	16.7	2.00
	B ₂	0.65	-0.04	51.4	38.4	2.00
	B ₃	0.76	-0.19	46.2	6.8	2.00
	Dub	0.08	0.56	-	1.0	2.00
x=0.25	A	0.35	-0.04	51.2	29.6	2.00
	B ₁	0.56	-0.04	51.9	55.4	2.00
	B ₂	0.54	-0.17	48.6	15.6	2.00
	B ₃	0.80	0.25	45.3	2.2	2.00
	Dub	0.13	0.50	-	1.5	2.00
x=0.5	A	0.34	-0.06	51,5	31.6	2.00
	B ₁	0.56	0.04	52.1	49.0	2.00
	B ₂	0.54	-0.17	48.6	15.6	2.00
	B ₃	0.80	0.25	45.3	2.2	2.00
	Dub	0.13	0.50	-	1.5	2.00
x=0.75	A	0.39	0.01	51.2	34.6	2.00
	B ₁	0.51	-0.01	53.0	28.4	2.00
	B ₂	0.53	-0.15	49.7	32.5	2.00
	B ₃	0.63	-0.04	43.7	2.9	2.00
	Dub	0.82	1.5	-	1.6	2.00
x=1.0	A	0.38	-0.03	51.2	34.2	2.00
	B ₁	0.50	0.02	53.2	15.9	2.00
	B ₂	0.57	-0.08	51.1	43.2	2.00
	B ₃	0.80	0.07	44.7	4.9	2.00
	Dub	-0.26	1.24	-	1.8	2.00

As figuras 4.15 e 4.16 mostram os ajustes e sub-espectros correspondentes aos campos aplicados de 4 T e 0 T e temperatura de 80 K. Os ajustes foram excelentes e os parâmetros obtidos são mostrados nas tabelas 4.11 e 4.12, respectivamente. Para $B_{apl}=0$ T, I_2/I_3 foi fixo em 2.00, típico de uma distribuição aleatória das nanopartículas. Nota-se dos valores de θ que o alinhamento do sítio A ocorre somente para campos altos (12 T), com exceção da amostra com $x = 0$ que parece mostrar um efeito de *spin canting* mesmo para altos campos aplicados. Além disso, o alinhamento antiferromagnético sem a presença de *spin canting* ocorre somente no sítio B_3 da casca de ferrita de cobre. Para campos menores (4 T), este fenômeno de *spin canting* ocorre para quase todas as amostras no sítio A, com exceção da amostra com $x = 1$. Analisando os valores de θ dos sítios B na tabela 4.10, estes valores obtidos para altos campos pode ser comparado com os valores de α_{YK} da tabela 4.6, fazendo $\alpha = \theta - 180^\circ$. Valores máximos de $\alpha=25^\circ$ ocorre para o núcleo em B_1 , 23° para $x = 0.0$ em B_2 , 17° para $x = 0.25$ em B_1 , 22° para $x = 0.50$ em B_2 , 23° para $x = 0.75$ em B_1 e 19° para $x = 1.0$ em B_2 . Estes valores são em média 53% dos valores dos ângulos estimados pelo modelo de Yafet-Kittel. Novamente, para as amostras núcleo@casca, os maiores ângulos de desvio ocorrem para as amostras com $x=0.50$ e $x=0.75$, concordando com a hipótese de que o Cu entrando preferencialmente no sítio A da casca, contribui para o enfraquecimento das interações antiferromagnéticas entre os sítios A e B, favorecendo o aumento do ângulo α_{YK} . Além disso, estes resultados corroboram com as premissas deste modelo, ou seja, existência do ângulo α_{YK} dos sítios B. Também foram medidos os espectros Mössbauer a temperatura ambiente sem campo magnético aplicado de todas as amostras (ver figura 4.19). Comparando com os espectros medidos a 80 K (ver figura 4.16), não foi observado relaxação magnética nos espectros a 300 K, sinalizando que, para o tempo característico de medida desta técnica para Fe^{57} ($\tau_m=10^{-8}$ s), todas as nanopartículas devem permanecer bloqueadas a 300 K. Devido ao fator f de absorção sem recuo aumentar com a diminuição da temperatura nas ferritas, a estatística dos espectros a 80 K (sem campo e com campo magnético aplicado) foram melhores que a 300 K, e por isso foram os escolhidos para serem ajustados.

Através das áreas dos sub-espectros podemos calcular a razão das populações nos sítios B em relação aos dos sítios A, seja no núcleo ou no sistema núcleo@casca. Esta estimativa também pode realizada através dos resultados obtidos através da análise por Rietveld dos difratogramas de raios X (ver seção 4.1.2). Estes resultados são apresentados na tabela 4.13, valores a esquerda. Vale ressaltar que existe pequena diferença associada ao fator de absorção sem recuo (fator f) para os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) das ferritas a temperatura ambiente ($f_B/f_A = 0.94$) e a 0 K ($f_B/f_A = 0.99$) [68]. Entre-

tanto, a 80 K podemos estimar esta razão em ≈ 0.98 e os valores a direita representam as razões das áreas corrigidos na tabela 4.13. Estas razões das frações de átomos de Fe (B/A) obtidos por Rietveld concordam com as obtidas por Mössbauer para o núcleo e $x=0.25$. Todavia, para $x=0.0, 0.50, 0.75$ e 1.00 , a razão obtida por Rietveld são cerca de 17-26% maiores do que as obtidas por Mössbauer. Estas diferenças indicam a presença de óxidos de ferro não estequiométricos, com algum grau de oxidação e formação de vacâncias nos sítios B (não considerado nos ajustes por Rietveld), para manter o equilíbrio das cargas. Todavia, os valores de deslocamento isomérico da casca (B_3) são mais próximos da ferrita do que da maghemita ($\delta=0,43$ mm/s a 77 K para maghemita [69] e $\delta=0,73$ mm/s a 88 K para magnetita [70]), indicando apenas oxidação parcial. Para o núcleo, a oxidação parcial de Co^{2+} para Co^{3+} não está excluída para o sistema núcleo@casca (principalmente para $x=0.0$ onde $B/A=1.70$). A oxidação do Co em $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi estudada em nanopartículas de 13 nm por Veverka e col. [71] através de difração de nêutrons, Mössbauer e ajustes dos espectros de XRD por Rietveld. Foi determinada a distribuição dos cátions da seguinte forma: $[\text{Co}_{0.22}^{3+}\text{Zn}_{0.31}^{2+}\text{Fe}_{0.48}^{3+}]_A [\text{Co}_{0.16}^{3+}\text{Zn}_{0.26}^{2+}\text{Fe}_{1.43}^{3+}\square_{0.14}]_B\text{O}_4$. Nota-se a presença de vacâncias e da oxidação do Co^{2+} em Co^{3+} , resultado este que corrobora com a nossa suposição. Para as amostras núcleo@casca, o comportamento do deslocamento isomérico e do campo hiperfino em função do conteúdo de Cu é mostrado nas figuras 4.18 (a) e 4.18 (b), respectivamente. Estes valores para os sítios do núcleo são mostrados na figura em linhas tracejadas. As maiores variações no sítio do núcleo B_2 dos campos hiperfinos pela presença da casca indica que estes sítios devem encontrar-se mais na superfície do núcleo e são mais afetados pela presença de vizinhança de outros átomos (Cu ou Fe).

Tabela 4.13: Parâmetros obtidos através razão das populações dos sítios B/A da espectroscopia Mössbauer e da razão entre as ocupações de Fe nos sítios do refinamento de Rietveld.

Amostras	B/A (Mössbauer)		B/A (Rietveld)
Núcleo	2.27	2.31	2.33
$x=0.0$	1.67	1.70	2.14
$x=0.25$	2.33	2.38	2.38
$x=0.50$	2.11	2.15	2.52
$x=0.75$	1.85	1.89	2.38
$x=1.0$	1.87	1.91	2.27

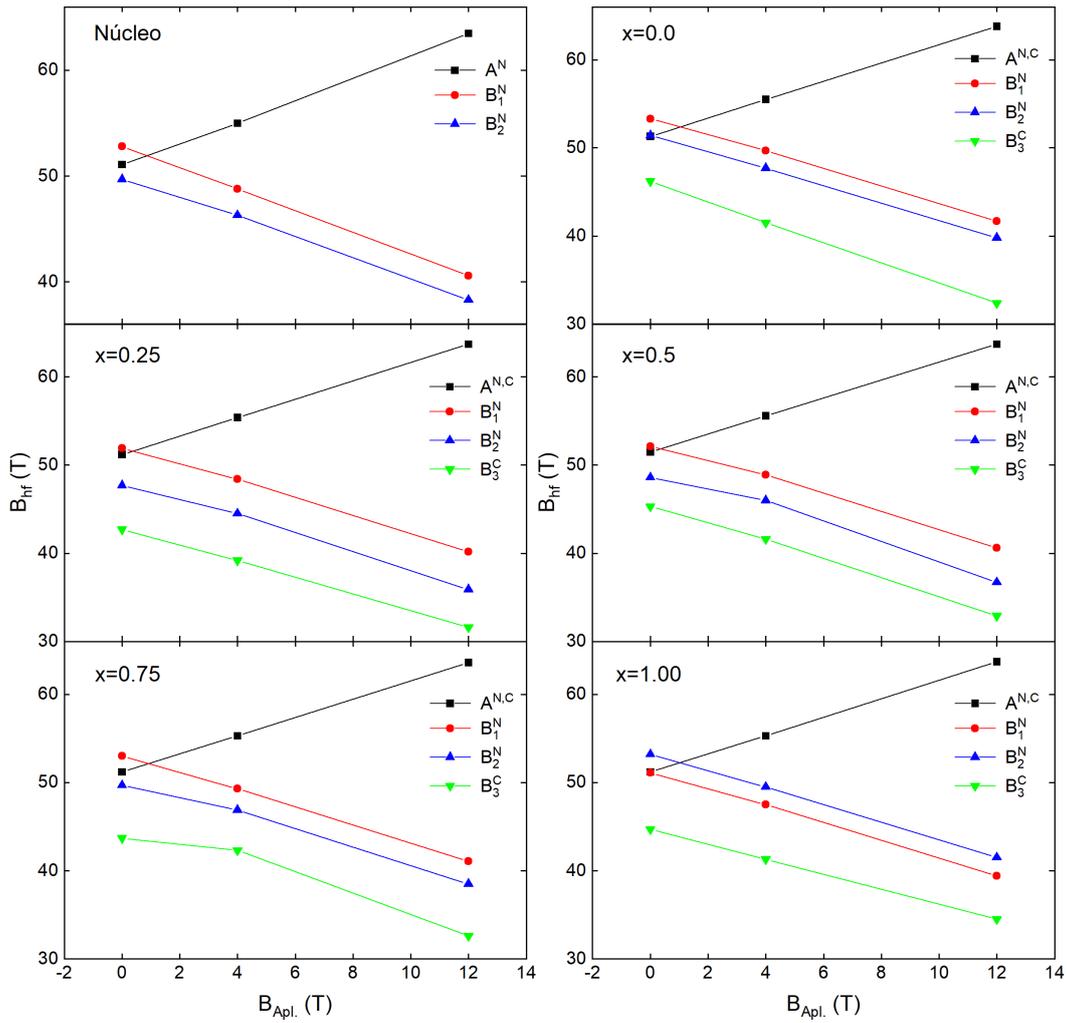


Figura 4.17: Curvas de Campo Hiperfino(B_{hf}) por campo aplicado(B_{Apl} .) para as amostras. Os símbolos representam os sítios A(símbolos pretos), B_1 (símbolos vermelhos), B_2 (símbolos azuis) e B_3 (símbolos verdes) para o núcleo e casca.

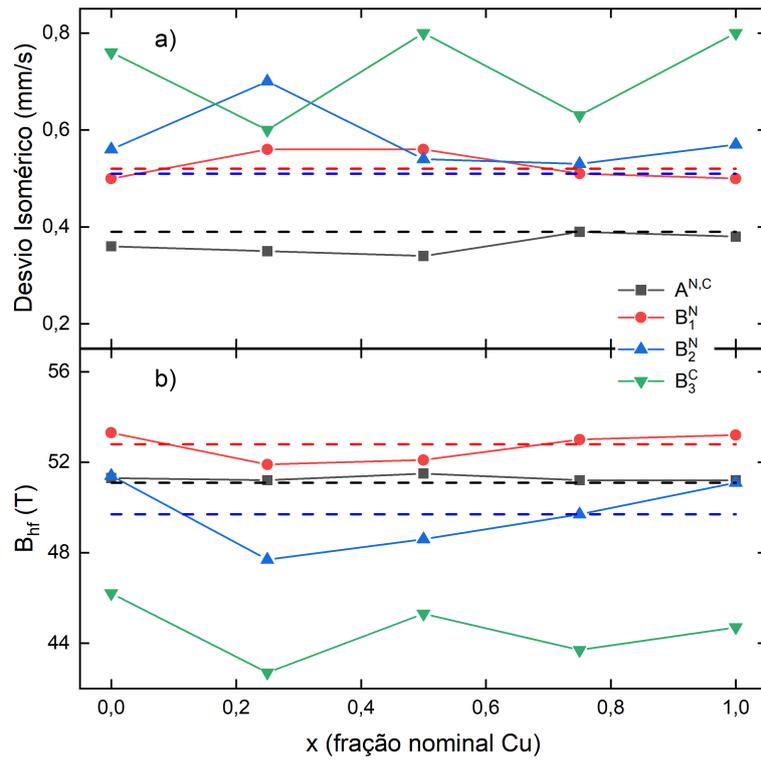


Figura 4.18: Curvas de desvio isomérico e campo hiperfino em função da concentração de Cu na casca.

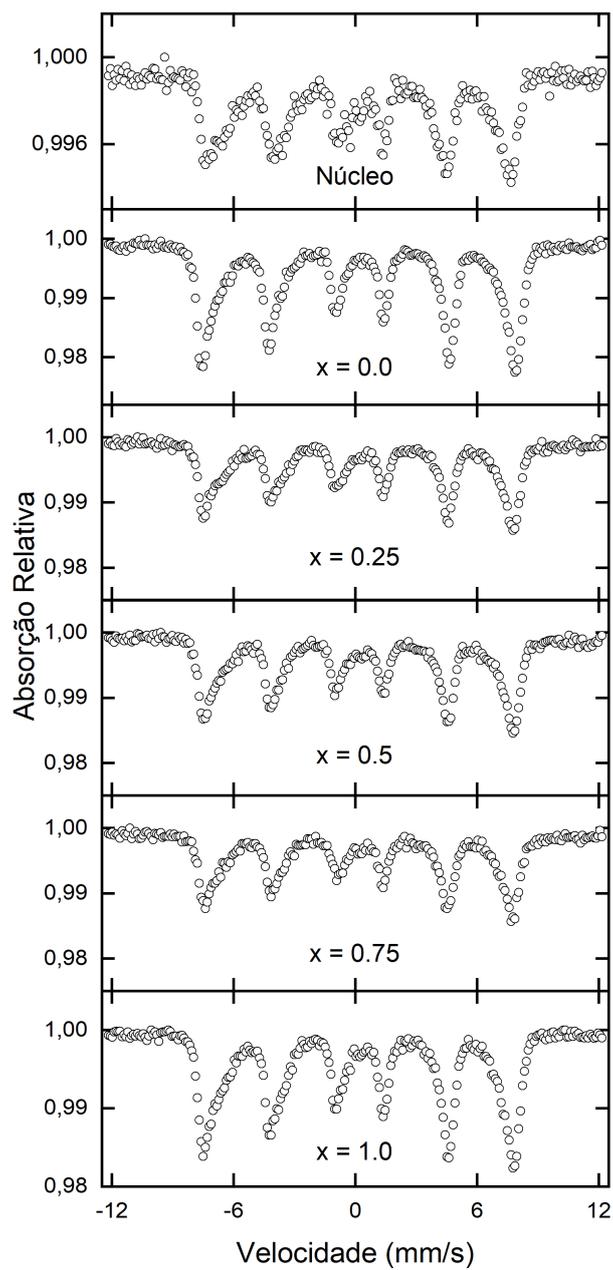


Figura 4.19: Medidas dos Espectros Mössbauer (símbolos) com $B_{apl}=0$ a temperatura ambiente (300K).

4.5 Hipertermia Magnética

As medidas de hipertermia magnética foram realizadas utilizando cerca 15 mg de amostra dispersas em 1 ml de álcool Etílico ($c_p = 2510 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$) com 200 Oe de campo aplicado e frequência de 307 kHz, utilizando o equipamento da nanoScale Biomagnetics, modelo DMC1, localizado no Centro Brasileiro de Pesquisa em Física. Neste tipo de medida é observada a variação da temperatura da solução em função do tempo ao aplicar um campo magnético alternado. Os valores de SPA são obtidos utilizando os dados experimentais e a expressão:

$$\text{SPA} = \frac{c_{liq} m_{liq}}{m_{NP}} \frac{dT}{dt} \quad (4.9)$$

onde m_{NP} é a massa de nanopartículas, c_{liq} e m_{liq} são o calor específico e a massa do solvente utilizado no experimento. O valor de dT/dt é obtido através do coeficiente angular das curvas de temperatura pelo tempo, no intervalo de 30s após o campo magnético alternado ser ligado. O coeficiente é determinado neste intervalo para garantir que a solução está no regime LRT, onde a resposta do aquecimento é linear com o campo magnético aplicado. Na figura 4.20 são apresentadas as medidas da temperatura em função do tempo e respectivos ajustes lineares (linhas vermelhas).

Os valores de SPA são apresentados na tabela 4.14 juntamente com as massas de nanopartículas utilizadas e o valor de SPA convertido para ILP ("*Intrinsic Loss Power*"). O ILP [48] foi proposto para comparar valores entre experimentos com diferentes condições de frequências e amplitudes do campo magnético alternado. O SPA e o ILP relacionam-se através de $\text{ILP} = \text{SPA}/(f \cdot H^2)$, onde f é a frequência (em kHz) e H é o campo magnético alternado (em Oe) utilizados no experimento. Ao observar os valores da tabela 4.14, é notável o aumento do valor do SPA com a introdução da casca de magnetita ($x = 0.0$) no sistema com o valor do SPA passando de 5 para 21 W/g. Analisando o sistema núcleo@casca com o conteúdo de Cu na casca, o comportamento do SPA é complexo, com a presença de um mínimo (de 5 W/g em $x=0.25$) e de um máximo (de 29 W/g) em ($x=0.75$). Em relação ao ILP, máximo de $2.4 \text{ nH} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ foi obtido para $x=0.75$.

Temperatura vs Tempo - Etanol

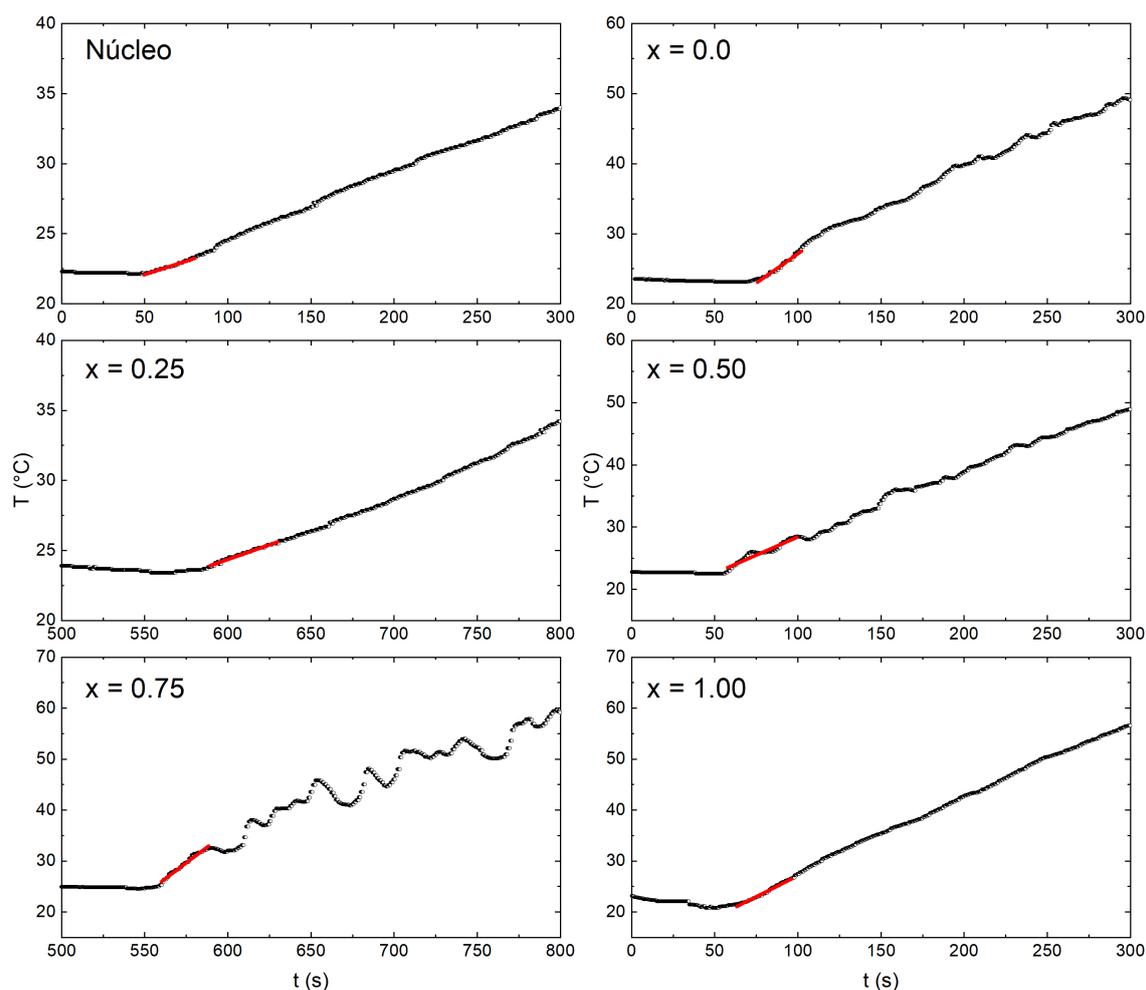


Figura 4.20: Medidas de hipertermia magnética das nanopartículas suspensas em álcool etílico, onde os símbolos representam as medidas e as linhas vermelhas, os ajustes.

Estas variações nos valores de SPA podem indicar mudanças na contribuição dos mecanismos de relaxação das nanopartículas. As contribuições para o aquecimento podem ser originadas tanto da relaxação de Néel quanto da própria rotação da partícula no meio (contribuição de Brown), já que o fluido utilizado possui baixa viscosidade ($\eta = 1.2\text{ mPas}$). Mas para um entendimento mais profundo de como estes dois mecanismos podem estar influenciando no aquecimento, serão utilizados alguns resultados obtidos de seções anteriores.

Tabela 4.14: Valores de SPA das amostras dispersas em Álcool Etilico, com campo aplicado de 200 Oe e frequência de 307 kHz.

Amostras	Massa (mg)	SPA (W/g)	ILP(nH·m ² /kg)
Núcleo	16.0	5	0.4
x=0	15.7	21	1.7
x=0.25	16.2	5	0.4
x=0.50	14.5	15	1.3
x=0.75	16.3	29	2.4
x=1.00	15.3	21	1.7

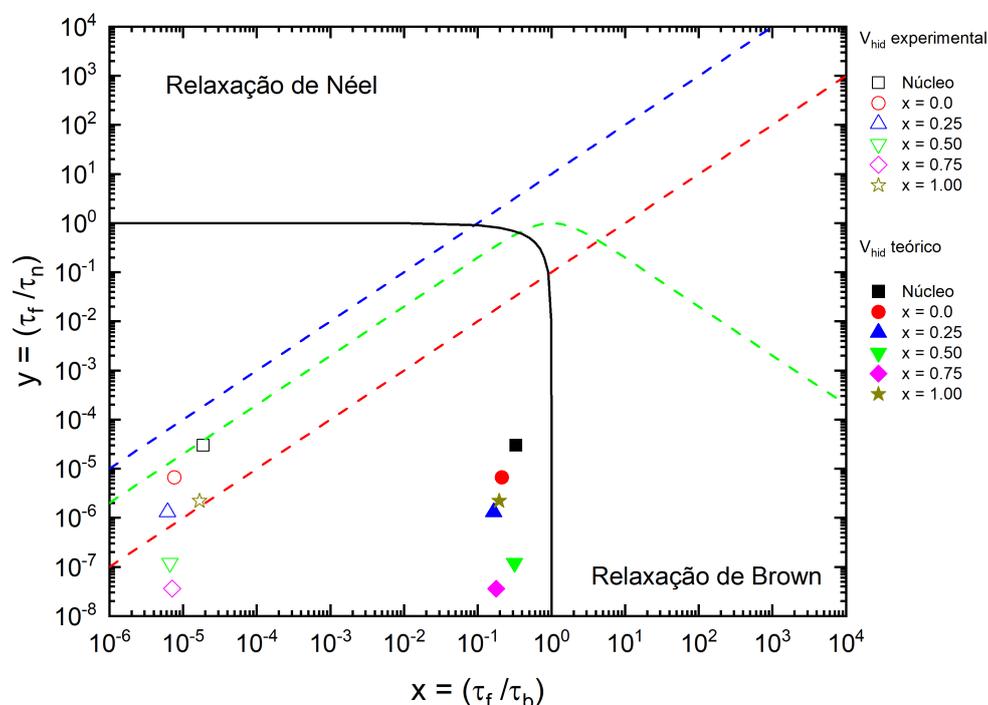


Figura 4.21: Diagrama dos mecanismos da relaxação magnética. Os símbolos abertos representam os dados obtidos com a anisotropia dependente da temperatura e os símbolos preenchidos são os obtidos utilizando a anisotropia constante com a temperatura para as amostras suspensas em Etanol. As linhas tracejadas azul e vermelha separam as regiões, onde cada mecanismo de relaxação é dominante. A linha preta representa a condição ótima para que o SPA seja máximo ($2\pi f\tau = 1$). A linha tracejada verde representa a equação 4.10.

O diagrama apresentado na figura 4.21, descreve as contribuições dos mecanismos de relaxação de Brown e de Néel para cada amostra, utilizando os eixos como

$x=\tau_f/\tau_B$ e $y=\tau_f/\tau_N$, onde $\tau_f = (1/2\pi f)$ é o tempo característico de medida da hipertermia na frequência utilizada, τ_B e τ_N são os tempos de relaxação de Brown e Néel, respectivamente. Este diagrama foi proposto por Lima, Jr e col. [21] levando em consideração que as partículas não são interagentes, estão no regime LRT, e que os mecanismos de relaxação magnética (Néel e Brown) são independentes e seguem o modelo de Rosensweig [52]. A linha preta representa os locais onde $SPA=SPA_{\max}$ (ou $S=1$, onde S será definido abaixo), as linhas tracejadas diagonais (em azul e em vermelho) dividem o diagrama onde acima da diagonal azul o mecanismo predominante geração de calor é o de Néel e abaixo da diagonal vermelha o que predomina é o mecanismo de Brown. Entre as diagonais azul e vermelha, os dois mecanismos são importantes.

Para o regime linear (LRT), o SPA é dado pela equação 4.9. Pode-se representar a curva prevista para o aquecimento segundo o modelo de Rosensweig e col. [52] através da expressão reduzida do SPA ao utilizar a transformação de variável $u = \tau_f/\tau$, onde τ é dado pela equação 1.34. A equação reduzida é representada da seguinte forma:

$$S = \frac{2u}{1 + u^2} \quad (4.10)$$

onde $S = SPA/SPA_M$ e $SPA_M = \pi H_0^2 f \chi_0/2$ é o valor máximo de SPA.

A linha tracejada em verde corresponde a função $S(u)$, onde $x+y=u$. Assim, para valores x_0 e y_0 de uma amostra medida, é possível estimar a fração do S_{max} atingido teoricamente através do cálculo de $u_0=x_0+y_0$ e de S . Também é possível estimar a frequência ótima para dar o máximo do SPA para um sistema com um dado valor u_0 , fazendo $f^*=u_0f$. Nesta nova frequência, $x=x_0/u_0$ e $y=y_0/u_0$, resultando em $u=1$, isto é, $S=1$.

Os valores de τ_f/τ_N e τ_f/τ_B das amostras foram calculados de $K_{eff}^{<T_B>}$, $< d_{mag} >$ e D_{hidr} , onde os dois primeiros foram determinados nas seções 4.2 e 4.1, respectivamente. O volume hidrodinâmico teórico (V_{hidr}^{teo}) também foi estimado de $< d_{mag} >$, acrescentado de uma espessura de 2 nm de ácido oleico recobrimdo as nanopartículas, através da expressão 4.11. Este valor de ≈ 2 nm de ácido oleico foi assumido para todas as amostras, valor baseado nos resultados do trabalho de Zhang e col.[49] utilizando o mesmo método de preparação de nanopartículas com diâmetros similares.

$$V_{hidr}^{teo} = \left(1 + \frac{\delta}{r_{mag}}\right)^3 \cdot V_{mag} \quad (4.11)$$

onde δ é a espessura da camada orgânica, r_{mag} é o raio magnético e V_{mag} é o volume magnético.

Estes resultados são mostrados na tabela 4.15, onde também foram calculados os volumes hidrodinâmicos experimentais a partir dos D_{hidr} obtidos do DLS (ver tabela 4.4).

Tabela 4.15: Valores de Volumes magnéticos (V_{mag}) e hidrodinâmicos, experimentais (V_{hidr}^{exp}) e teóricos (V_{hidr}^{teo}).

Amostras	V_{mag} (10^{-18} cm ³)	V_{hidr}^{exp} (10^{-14} cm ³)	V_{hidr}^{teo} (10^{-18} cm ³)
Núcleo	0.8	3.5	2.0
x=0	1.4	8.5	3.1
x=0.25	2.0	11.0	3.9
x=0.50	0.9	9.8	2.1
x=0.75	1.8	9.2	3.7
x=1.00	1.6	3.9	3.3

Como podemos notar, os volumes hidrodinâmicos teóricos são bem menores do que aqueles determinados por medidas de DLS em etanol. Neste trabalho, estes dois volumes hidrodinâmicos serão utilizados para verificar a contribuição de Brown para o aquecimento das nanopartículas no etanol, nos experimentos de hipertermia magnética. O tempo de Relaxação de Néel foi determinado utilizando $\tau_0 = 10^{-10}$ s. Para analisar se nossas amostras satisfazem os critérios da teoria da resposta Linear (LRT), foram calculados os parâmetros h e ξ que são listados na tabela 4.16, onde $\xi = M_S V_{mag} H_0 / (k_B T)$, $h = H_0 / (H_k(f, T))$, $H_k(f, T) = 0.48 \frac{2K}{M_S} [1 - (\frac{T}{T_B(f)})^{\frac{3}{4}}]$ e $T_B(f) = \frac{K_{eff} V_{mag}}{k_B \ln \frac{2M}{\tau_0}}$ [72]. Para garantir que as amostras estão no regime LRT, $h, \xi \ll 1$ [72]. Podemos notar que h é suficientemente menor do que 1 mas ξ está no intervalo entre 1.29 e 1.58, com exceção da amostra $x=0$ com valor de 3.27. Os valores de $\kappa = [\frac{k_B T}{K_{eff} V_{mag}} \ln(\frac{k_B T}{4\mu_0 H_0 M_S V_{mag} f \tau_0})]$ também são mostrados na tabela 4.16. Para todas as amostras temos $\kappa < 0.7$. Neste limite citado, vale o modelo de rotação coerente de Stoner-Wohlfarth e expressões deduzidas deste modelo para H_c (ver equação 1.26) ou H_k são válidas. Fabris e col. [41] também encontraram ξ entre 1 e 1.5 e seus resultados de hipertermia foram bem interpretados na aproxima-

ção LRT. Portanto, a grosso modo podemos dizer que podemos considerar as amostras no regime LRT, com alguns desvios a serem considerados em algumas amostras, seja na presença de interações ou pelo alto valor de ξ encontrado para a amostra $x=0$.

Tabela 4.16: Valores de ξ , h e κ calculados para todos os sistemas de nanopartículas.

Amostras	ξ	h	κ
Núcleo	1.58	0.25	0.45
x=0.0	3.27	0.43	0.38
x=0.25	1.74	0.43	0.35
x=0.50	1.51	0.10	0.36
x=0.75	1.29	0.19	0.32
x=1.00	1.46	0.27	0.38

Os símbolos preenchidos representam no diagrama os resultados das amostras núcleo e as amostras núcleo@casca considerando V_{hidr}^{teo} . Pela figura, podemos dizer que todas as amostras caem em regiões onde predomina a relaxação de Brown. Segundo estes dados e considerando que as amostras obedecem o modelo LRT de Rosenweig e col. [20], esperaríamos um valor de SPA reduzido (S) de acordo com os dados da tabela 4.17. Comparando estes valores com os valores de SPA encontrados, podemos dizer que teoricamente esperaríamos um valor maior de SPA para a amostra núcleo e também para a amostra núcleo@casca com $x=0.25$. Além disso, a amostra núcleo@casca que deveria apresentar o maior SPA é a amostra com $x=0.50$, enquanto que experimentalmente foi a amostra com $x=0.75$. Considerando estes diâmetros hidrodinâmicos, todas as amostras caem não muito longe da linha preta, onde ocorre o máximo do SPA. Entretanto, quando consideramos os diâmetros hidrodinâmicos determinados por DLS, os dados experimentais são mostrados no diagrama através dos símbolos abertos. Todos os pontos caem longe da linha preta e portanto mostram valores de S muito baixos (da ordem de 10^{-5}) que resultaria em valores próximos a zero de SPA. Como os valores de SPA são valores razoáveis para várias amostras, podemos dizer que os diâmetros hidrodinâmicos determinados por DLS não representam verdadeiramente o encontrado no aquecimento para a determinação do tempo de relaxamento de Brown, sendo V_{hidr}^{teo} muito mais representativo. Entretanto, as nossas amostras não obedecem muito bem este modelo, com discrepâncias em relação as amostras que apresentam o máximo e mínimo de S , por exemplo. Para tentar entender estas discrepâncias, calculamos as energias das nanopartículas associadas as energias de

anisotropia ($E_K = K_{eff}V_{magn}$), a energia dipolar ($E_D \approx \mu_0(M_S V)^2/(4\pi r^3)$) para uma separação de $r=3.2(2)$ nm entre as partículas, e a energia Zeeman ($E_z = \mu_0 M_S V_{magn} H_0$), cujos resultados são mostrados na figura 4.21. A distância de separação mencionada acima foi a mesma utilizada em sistemas núcleo@casca com tamanhos e composições parecidos com as estudadas neste trabalho por Lavorato e col. [73]. A energia dipolar é predominante para a amostra $x=0.25$, coincidindo com o valor máximo de D_{hidr} obtido por DLS (ver tabela 4.4). Isto é o fator que pode explicar o baixo valor de SPA encontrado para esta amostra. Para o núcleo e amostras com $x=0.50, 0.75$ e 1 , temos que $E_K > E_d$, mostrando que as energias de interações dipolares são menos importantes nestas amostras.

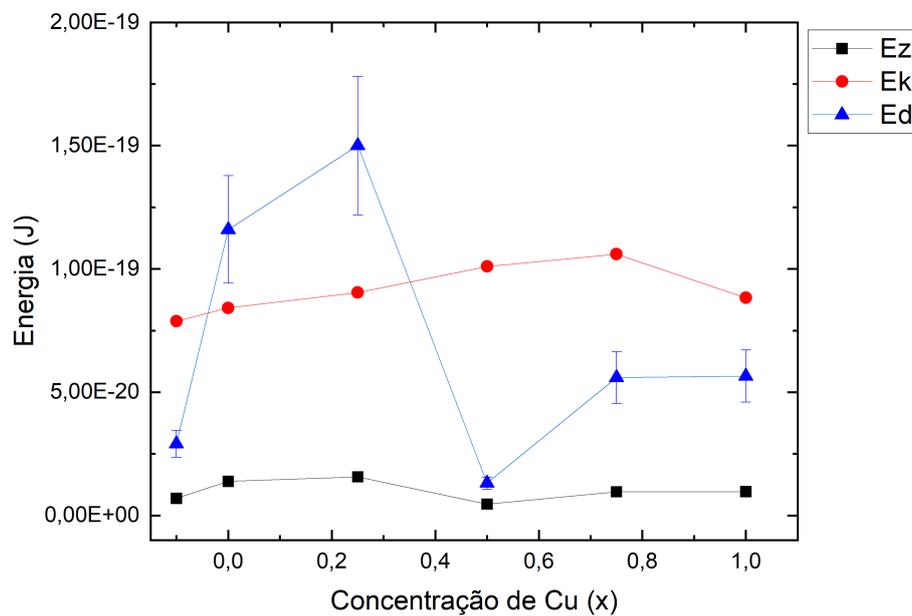


Figura 4.22: Energia Zeeman(E_z), Energia de Anisotropia(E_k) e Energia de Dipolo(E_d) em função da concentração de Cobre na casca. Os símbolos em preto representam E_z , em vermelho E_k , e em azul E_d .

Na tabela 4.17 são mostrados as frequências f_{teo}^* que levaria o sistema para o máximo teórico de SPA. Estes valores situam-se entre 51 a 100 kHz. Nas nossas amostras foram observados tanto no álcool (nas medidas por DLS) quanto ao tentar espalhá-las para visualizá-las por TEM, a presença de aglomerados indicando a existência de interação entre as NPs. Apesar da capa de material orgânico presente na superfície, talvez não tenha sido suficiente para desacoplá-las magneticamente. Portanto, interação de caráter dipolar pode ser a responsável pela agregação das nanopartículas.

Tabela 4.17: Valores de S e frequência otimizada (f^*) determinados para os pontos no diagrama considerando os valores teóricos (S_{teo} e f_{teo}^*) e experimentais (S_{exp} e f_{exp}^*) para os volumes hidrodinâmicos extraídos da equação 4.11.

Amostras	S_{teo}	f_{teo}^* (kHz)	$S_{exp} 10^{-4}$	f_{exp}^* (Hz)
Núcleo	0.59	100	0.98	15
x=0.0	0.41	65	0.29	4
x=0.25	0.32	51	0.15	2
x=0.50	0.57	97	0.14	2
x=0.75	0.35	55	0.14	2
x=1.00	0.38	60	0.38	6

A nossa intenção inicial era preparar o núcleo com a estequiometria $\text{Co}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ que certamente reduziria K_{eff} do núcleo e das amostras núcleo@casca, diminuindo o tempo de relaxação de Néel, deslocando os pontos experimentais do diagrama para cima, talvez na área onde os dois processos, relaxação de Brown e de Néel seriam importantes. Mas mesmo assim, os resultados foram satisfatórios, com SPA de 29 W/g para $x=0.75$.

Em sistemas onde o núcleo utilizado foi de ferrita e a casca de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, preparadas pelo mesmo método de decomposição térmica, medido em frequência de 350 kHz e $H_0=200$ Oe, Fabris e col. encontraram um máximo de SPA de 50 W/g para a casca de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x=0.25$, em hexano ($\eta=0.3$ mPa.s). Este mesmo sistema têm sido estudado por Lavorato e col. [73] mas variando a espessura da casca e a mesma variação em x da concentração de Zn do artigo citado por Fabris e col. Eles encontraram valores máximos de SPA ≈ 2400 W/g em $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, medido em frequência de 309 kHz, $H_0=800$ Oe em água ($\eta=0.89$ mPa.s). Este alto valor de SPA é atribuído a um comportamento coletivo favorecido pela formação de nanopartículas em correntes lineares pelo acoplamento dipolar. Entretanto, a explicação detalhada da origem deste aquecimento ainda precisa de maior investigação. Nas nossas amostras, não temos evidências de regime de aquecimento governado pelo comportamento coletivo, caracterizado pelo acoplamento em correntes lineares, pelo menos em álcool etílico. Entretanto, existe acoplamento presente entre as nanopartículas, em algumas até com este termo predominante. Como estamos numa região do diagrama onde predomina a interação de Brown, estas interações podem provocar aumento do volume hidrodinâmico e diminuição do valor de SPA.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho foram sintetizadas ferritas do tipo núcleo@casca através do método de decomposição térmica de organo-metálicos em altas temperaturas, onde obteve-se amostras com diâmetros de 11.4 à 13.7 nm, distribuições de tamanho estreitas (σ de 0.10 a 0.18) e com caráter hidrofóbico. O núcleo é $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_3\text{O}_4$ e a casca resultante é de $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, com $x=0, 0.32, 0.52, 0.78$ e 0.93 . Estas estequiometrias foram determinadas pelo ajuste dos espectros de raios X por Rietveld onde também foi possível a determinação das distribuições catiônicas nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) das ferritas do núcleo e da casca. Somente estas fases de ferritas foram encontradas nos espectros de XRD. Já por Mössbauer, foi encontrado em todas as amostras, além das ferritas, um dubleto com áreas $< 3\%$ e que foi atribuída a provável a presença de partículas muito pequenas que são paramagnéticas a temperatura de 80K. Estas amostras núcleo@casca são designadas pela concentração nominal, isto é, $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ e 1.00 da casca, de acordo com a nomenclatura adotada nos capítulos anteriores.

O comportamento da magnetização de saturação das amostras a 300 K em função de x da casca foram interpretadas através do modelo de duas redes de Yafet-Kittel, com o momento magnético do sítio B não estando antiparalelo aos momentos do sítio A como no modelo de Néel, mas com dois momentos formando um ângulo α_{YK} diametralmente opostos. Foram determinados estes ângulos, onde o máximo ocorreu para $x=0.75$. Um achado deste trabalho foi a verificação da ocupação preferencial de Cu no sítio A da casca para $x \leq 0.50$ o que nos levou a interpretar que esta ocupação enfraquece a interação antiferromagnética entre os sítios A e B da ferrita, aumentando o ângulo α_{YK} . Este resultado foi corroborado pelo resultados dos ângulos de *spin canting* obtidos pela análise dos parâmetros dos espectros Mössbauer ajustados com $B_{apl}=12$ T, onde foi determinado $\alpha=22^\circ$ no sítio B_2 para $x=0.50$. Todas as amostras mostram α com valores apreciáveis, com estes valores sendo em média de apenas 53% dos valores de α_{YK} . Apesar disso, nossos resultados corroboram com as premissas do modelo de Yafet-Kittel, isto é, de desvios na sub-rede B. Pelas áreas dos sub-espectros Mössbauer foi possível estimar as relações entre as populações de Fe nos sítios A e B, do núcleo e da casca para cada uma das

amostras e comparar com os resultados encontrados por Rietveld. Houve concordância excelente apenas para o núcleo e $x=0.25$ enquanto que, para as outras amostras, a razão B/A encontrada pelo Mössbauer foram cerca de 15 a 21% menores. Uma possível explicação para este resultado é a possível oxidação com o passar do tempo para as amostras, já que as primeiras medidas foram XRD e as últimas foram espectroscopia Mössbauer. Apesar dos cuidados para evitar a oxidação, é conhecido a oxidação em Fe_3O_4 , com Fe^{2+} oxidando para Fe^{3+} no sítio B e a formação de vacâncias para o manter o balanço das cargas. Isto certamente reduz a razão B/A. Também não está descartado a oxidação do núcleo do Co^{2+} para Co^{3+} no sítio B com a formação de vacâncias em B, sobretudo para a amostra com $x=0$.

Os bons ajustes obtidos para $H_c(T)$ usando a equação 1.26 com $j=3/4$ permitiram verificar o comportamento de partículas com anisotropia uniaxial, orientadas aleatoriamente e não interagentes, com constantes de anisotropia que decaem exponencialmente com T^2 . Portanto, apesar da cristalinidade cúbica presente nas amostras, devido ao efeito de confinamento para NPs de diâmetros de ≈ 13 nm, ocorre predominância da anisotropia uniaxial. Também foram determinados os diâmetros magnéticos de todas as amostras, através dos ajustes através de funções de Langevin e supondo distribuição de tamanhos do tipo log-normal. Os ajustes foram excelentes, com $\langle d_{mag} \rangle$ variando entre 11.7 a 15.1 nm. As temperaturas de bloqueio médio ($\langle T_B \rangle$) foram determinadas através da análise das curvas FC-ZFC e destas foram extraídas a anisotropia uniaxial (K_{eff}), usada para estimar o tempo de relaxação de Néel através da expressão 1.30. Os diâmetros hidrodinâmicos experimentais foram medidos através de DLS, sendo muito maiores do que os diâmetros hidrodinâmicos teóricos, considerando estes diâmetros como os diâmetros magnéticos acrescido de uma camada orgânica de 2 nm, resultante do processo de fabricação. Com estes diâmetros foram calculados os tempos de relaxação de Brown, usando a expressão 1.33.

As medidas de hipertermia com $H_0=200$ Oe e $f=307$ kHz foram realizadas em amostras dispersas em álcool etílico e possibilitaram extrair os valores SPA, cujos valores encontram-se entre 5 W/g e 29 W/g, onde os menores valores foram obtidos para as amostras núcleo e $x=0.25$ (5 W/g), e o maior valor encontrado foi para a amostra $x=0.75$ (29 W/g). Em relação ao ILP, máximo de 2.4 nH·m²/kg foi obtido para $x=0.75$. Estes resultados foram interpretados usando o diagrama de curvas equipotenciais de SPA, considerando o sistema no regime linear (LRT). Com o auxílio deste diagrama, foi possível concluir que o diâmetro hidrodinâmico teórico provavelmente representa melhor o tempo

de relaxação de Brown e que o principal mecanismo de geração de calor é o mecanismo de Brown. Comparando os valores teóricos encontrados para $S=SPA/SPA_{max}$ com os valores de SPA experimentais encontrados, podemos concluir que, teoricamente esperaríamos um valor maior de SPA para a amostra núcleo e também para a amostra núcleo@casca para $x=0.25$. Além disso, a amostra núcleo@casca que deveria apresentar o maior SPA é a amostra com $x=0.50$, enquanto que experimentalmente foi a amostra com $x=0.75$. Para entender estes resultados, fizemos análises para ver se todas as amostras estão dentro do regime LRT e se todas dentro da validade de rotação coerente. Todas as amostras, com exceção da amostra com $x=0$ mostraram valores de $\xi \leq 1.74$ e também todas as amostras apresentaram $h < 0.43$, compatíveis com o regime LRT. Já a amostra $x=0$ apresentou $\xi = 3.27$ e pode estar no regime LRT mas exige ser observada com atenção. Como $\kappa < 0.7$ para todas as amostras, vale o modelo de rotação coerente de Stoner-Wohlfarth. Também analisamos as energias associadas ao efeito dipolar de interação entre as NPs em comparação com os termos de energia Zeeman e de anisotropia. Concluímos que o baixo valor de SPA encontrado para a amostra $x=0.25$ pode estar relacionado com a interação, já o termo de energia dipolar supera bastante o termo de anisotropia e o termo Zeeman para esta amostra. O diagrama de equipotenciais de SPA foi de grande ajuda na interpretação dos dados experimentais e o efeito de interação dipolar entre as nanopartículas é o principal efeito na redução do SPA nas nossas amostras, já que o principal mecanismo de geração de calor ser o mecanismo de Brown, o qual é muito influenciado pela interação entre as NPs.

Perspectivas Futuras

- Durante o desenvolvimento do projeto notou-se a necessidade de melhorar o arranjo experimental para síntese das amostras, com o intuito melhorar o controle das variações de temperatura e a homogeneização da solução, e por consequência a reprodutibilidade. Para isso integramos um controlador de temperatura, no qual é possível definir as rampas de temperatura para as etapas da síntese, e melhoramos a qualidade da rotação mecânica.
- A amostra núcleo não apresentou a estequiometria desejada, tendo mais Co do que Zn em sua composição, o que levou ao aumento da anisotropia magnética das nanopartículas. As caracterizações realizadas indicaram que o mecanismo de Brown era o mecanismo responsável pelo aquecimento na hipertermia. Uma abordagem interessante é aumentar a concentração de Zn no núcleo deste sistema núcleo-casca

com o intuito de diminuir a anisotropia magnética e aumentar a contribuição do mecanismo de Néel. Com esta série de nanopartículas, onde as duas contribuições do mecanismo de relaxação podem ser importantes, será interessante realizar medidas de Hipertermia para diferentes fluidos e diferentes frequências para completar o diagrama de SPA, identificando os parâmetros necessários para maximizar o aquecimento.

- Realizar medidas quantitativas da composição da amostra utilizando Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), Emissão de raios X induzida por partícula (PIXE) ou Espectroscopia de dispersão de raios X em energia (EDS) e comparar com as análises composicionais obtidas pelo refinamento de Rietveld.
- Realizar medidas de difração de nêutrons em conjunto com o refinamento de Rietveld para determinar com melhor precisão as composições das amostras, determinar o momento magnético de cada um dos cátions deste sistema, extraindo com maior precisão os ângulos de Yafet-Kittel. Com isso, será possível uma melhor comparação destes ângulos com os ângulos de *spin canting* das partículas obtidas pela Espectroscopia Mössbauer.
- Os resultados obtidos da espectroscopia Mössbauer em comparação com os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld mostraram que as amostras sofreram oxidação com o tempo. Para minimizar esta oxidação será necessário funcionalizar as partículas com algum tipo de polímero, como o PEG ou o DEXTRAN. A funcionalização por PEG torna as partículas dispersíveis em água, que é necessário para possíveis abordagens tecnológicas.

Referências Bibliográficas

- [1] Maier-Hauff, K., Ulrich, F., Nestler, D., *et al.* *Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme.* J. Neurooncol. 103(2), 317-324, 2011.
- [2] Hahn, P. F., Stark, D. D., Lewis J. M., *et al.* *First clinical trial of a new superparamagnetic iron oxide for use as an oral gastrointestinal contrast agent in MR imaging.* Radiology. 175(3), 695-700, 1990.
- [3] Klabunde, K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley and Sons, 1-5, 2001.
- [4] Petcharoen, K., Sirivat, A., *Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method.* Materials Science and Engineering: B 177(5), 421-427, 2012.
- [5] Sun, S. H., and Zeng, H., *Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles.* J. Am. Chem. Soc. 124, 8204-8205, 2002.
- [6] Sun, S. H., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P. M., Wang, S. X., Li, G. X., *Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) nanoparticles.* J. Am. Chem. Soc. 126 (1), 273-279, 2004.
- [7] Kittel, C., *Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in films and small particles.* Physical Review 70(11-1), 965-971, 1946.
- [8] Brown, W. F., *The Fundamental Theorem of Fine-Ferromagnetic-Particle Theory.* Journal of Applied Physics 39(2), 993-994, 1968.
- [9] Chikazumi, S., *Physics of Magnetism.* Wiley, 1964.
- [10] Neel, L., *Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins.* Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences 228(8), 664-666, 1949.
- [11] Pérez, N., Guardia, P., Roca, A. G., Morales, M. P., Serna, C. J., Iglesias, O., Bartolomé, F., L. M., García, L. M., Batlle X., and Labarta, A., *Surface anisotropy*

- broadening of the energy barrier distribution in magnetic nanoparticles*. Nanotechnology 19, 475704, 2008.
- [12] Salunkhe, A. B., Khot, V. M., and Pawar, S. H., *Magnetic Hyperthermia with Magnetic Nanoparticles: a status review*. Curr. Top. Med. Chem. 14, 572, 2014.
- [13] Dormann, J. L., Bessaist, L., and Fiorani, D., *A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws*. J. Phys. C: Solid State Phys. 21, 2015, 1988.
- [14] Fan, Y., Smith, K. J., Lüpke, G., Hanbicki, A. T., Goswami, R., Li, C. H., Zhao, H. B. and Jonker, B. T., *Exchange bias of the interface spin system at the Fe/MgO interface*. Nature Nanotechnology 8, 438-444, 2013.
- [15] Cullity, B. D., Graham, C. D., *Introduction to magnetic materials*. John Wiley and Sons, 2011.
- [16] Smit, J. and Wijn, H .P. J., *Ferrites*. Philips' Technical Library, 1959.
- [17] Coey, J., *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [18] Zener, C., *Classical Theory of the Temperature Dependence of Magnetic Anisotropy Energy*. Physical Review 96(5), 1335-1337, 1954
- [19] Shenker, H., *Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite (Co_{1.01}Fe_{2.00}O_{3.62}) and Nickel Cobalt Ferrite (Ni_{0.72}Fe_{0.20}CO_{0.08}Fe₂O₄)*. Physical Review 107(5), 1246-1249, 1957
- [20] Rosensweig, R. E., *Heating magnetic fluid with alternating magnetic field*. J. Magn. Magn. Mater. 252, 370-374, 2002.
- [21] Lima, E., De Biasi, E., Zysler, R.D., *et al*, *Relaxation time diagram for identifying heat generation mechanisms in magnetic fluid hyperthermia*. J. Nanopart. Res. 16, 2791, 2014.
- [22] Mössbauer, R.L., *The discovery of the Mössbauer effect*. Hyperfine Interactions 126, 1-12, 2000.
- [23] <https://www.nbnanoscale.com/>
- [24] Lovesey, S. W., and Collins, S. P., *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*. Oxford Science Publications, 1996.

- [25] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/3c/Bragg_diffraction.svg/619px-Bragg_diffraction.svg.png
- [26] https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy/media/File:Scheme_TEM_en.svg
- [27] PPMS DynaCool User's Manual, 1307-110, Rev. A0.
- [28] Pilati, V., Gomes, R. C., *et al*, *Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric ZnMn and ZnCo Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia*. The Journal of Physical Chemistry C 122(5), 3028-3038, 2018.
- [29] Alves, C. R., Aquino, C., Depeyrot, J., Cotta, T. A. P., Sousa, M. H., Tourinho, F. A., Rechenberg, H. R., and Goya, G. F., *Surface spin freezing of ferrite nanoparticles evidenced by magnetization measurements*. J. Appl. Phys. 99, 08M905, 2006.
- [30] Sickafus, K. E., Wills, J. M., and Grimes, N. W., *Structure of spinel*. Journal of the American Ceramic Society 82(12), 3279-3292, 1999.
- [31] Rosensweig, R. E., *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1985.
- [32] Mihajlovic, G., Aledealat, K., Xiong, P., Molnár, S., Field, M., and Sullivan, G. J., *Magnetic characterization of a single superparamagnetic bead by phase-sensitive micro-Hall magnetometry*. Appl. Phys. Lett. 91, 172518, 2007.
- [33] McCurrie, R. A., *Ferromagnetic Materials*. Academic Press, 1994.
- [34] Hansen, M. F., and Mørup, S., *Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles*. J. Mag. Mater. 184, 262, 1998.
- [35] Iglesias, Ò., Labarta, A., and Batlle, X., *Exchange Bias Phenomenology and Models of Core/Shell Nanoparticles*. J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 2761, 2008.
- [36] Torres, T. E., Lima Jr., E., Mayoral, A., Ibarra, A., Marquina, C., Ibarra M. R., and Goya, G. F., *Validity of the Néel-Arrhenius model for highly anisotropic $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles*. J. App. Phys. 118, 183902, 2015.
- [37] Greenwood, N. N., and Gibbs, T. C., *Mössbauer Spectroscopy*. Springer, 1957.
- [38] Lavorato, I. G. C., *Nanopartículas Magnéticas Multicomponentes: Diseño, Fabricación y Propiedades*, 2016.

- [39] Andersen, H. L., *et al.*, *Enhanced intrinsic saturation magnetization of $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ nanocrystallites with metastable spinel inversion*. Mater. Chem. Front. 3, 668, 2019.
- [40] Mameli, V., *et al.*, *Studying the effect of Zn-substitution on the magnetic and hyperthermic properties of cobalt ferrite nanoparticles*. Nanoscale 8, 10124, 2016.
- [41] Fabris F., *et al.*, *Controlling the dominant magnetic relaxation mechanisms for magnetic hyperthermia in bimagnetic core-shell nanoparticles*. Nanoscale 11, 3164, 2019.
- [42] Fabris F., *et al.*, *Adjusting the Néel relaxation time of $Fe_3O_4/Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ core/shell nanoparticles for optimal heat generation in magnetic hyperthermia*. Nanotechnology 32, 065703, 2021.
- [43] García-Otero, J., *et al.*, *Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 189, 377-383, 1998.
- [44] Topkaya, R., Baykal, A. and Demir, A., *Yafet-Kittel-type magnetic order in Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy*. J. Nanopart. Res. 15, 1359, 2013.
- [45] Gómez-Polo, C., *et al.*, *Tailoring the structural and magnetic properties of Co-Zn nanosized ferrites for hyperthermia applications*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 465, 211-219, 2018.
- [46] Otero, J., Porto, M., Rivas, J., and Bunde, A., *Influence of the cubic anisotropy constants on the hysteresis loops of single-domain particles: A Monte Carlo study*. J. Appl. Phys. 85(4), 2287–2292, 1999.
- [47] Birajdar, D. S., Mane, D. R., More, S. S., Kawade, V. B., and Jadhav, K. M., *Structural and magnetic properties of $Zn_xCu_{1.4-x}Mn_{0.4}Fe_{1.2}O_4$ ferrites*. Materials Letters 59, 2981-2985, 2005.
- [48] Kallumadil, M., Tada, M., Nakagawa, T., Abe, M., Southern, P., and Pankhurst, Q. A., *Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321(10), 1509-1513, 2009.
- [49] Zhang, L., He, R., and Hong-Chen, Gu. *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*. Appl. Surf. Sci. 253, 2611–2617, 2006.

- [50] Stoner, E., Wohlfarth, E. *A mechanism of magnetic hysteresis in heterogenous alloys*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, mathematical and physical sciences 240(826), 599–642, 1948.
- [51] Zhang, H., Zeng, D., and Liu, Z., *The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy*. J. Magn. Magn. Mater. 322, 2375-2380, 2010.
- [52] Rosensweig, R. E., *Heating magnetic fluid with alternating magnetic field*. J. Magn. Magn. Mater. 252, 370-374, 2002.
- [53] Wu, M., and Huang, S., *Magnetic nanoparticles in cancer diagnosis, drug delivery and treatment*. Molecular and Clinical Oncology 7, 738-746, 2017.
- [54] Hergt, R., Dutz, S., and Zeisberger, M., *Validity limits of the Néel relaxation model of magnetic nanoparticles for hyperthermia*. Nanotechnology 21, 015706, 2010.
- [55] Noh S-h, Na W., Jang J-t., Lee J-H, Lee, E. J. and Moon, S. H., *Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis*. Nano. Lett. 12, 3716–21, 2012.
- [56] Ito, A., Honda, H. and Kobayashi, T. *Cancer immunotherapy based on intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles: a novel concept of “heat-controlled necrosis” with heat shock protein expression*. Cancer Immunol Immunother 55, 320–328, 2006.
- [57] Maier-Hauff, K., et al, *Intracranial thermotherapy using magnetic nanoparticles combined with external beam radiotherapy: Results of feasibility study on patients with glioblastoma multiforme*. J. Neuro-Oncology 81, 53-60, 2007.
- [58] Johannsen, M., Thiesen, B., Wust, P. and Jordan, A. *Magnetic nanoparticle hyperthermia for prostate cancer*. International Journal of Hyperthermia 26(8), 790-795, 2010.
- [59] Nanotherm therapy. Berlin: MagForce 2018. <http://www.magforce.de/en/nanotherm>
- [60] Chikazumi, S., and Graham, C. D. *Physics of ferromagnetism* (No. 94). Oxford university press, 1997.
- [61] Ramana, C. V., Kolekar, Y. D., Kamala Bharathi, K., Sinha, B., e Ghosh, K., *Correlation between structural, magnetic, and dielectric properties of manganese substituted cobalt ferrite*. J. Appl. Phys. 114, 183907, 2013.

- [62] Coppola, P., da Silva, F. G., Gomide, G., Paula, F. L. O., Campos, A. F. C., Perzynski, R., Kern, C., Depeyrot, J., e Aquino, R., *Hydrothermal synthesis of mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties*. J. Nanopart. Res. 18, 138, 2016.
- [63] Néel, L., *Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*. J. Phys. Radium 15, 225-239, 1954.
- [64] Usov, N. A., e Perschany, S. E., *Theoretical hysteresis loops for single-domain particles with cubic anisotropy*. J. Magn. Magn. Mater. 174, 3, 247-260, 1997.
- [65] Piscioti, M. L. M., *Desarrollo de Nanopartículas Magnéticas para su utilización en el tratamiento médica: Hipertermia*. Tese de Doutorado, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 2015.
- [66] Mehdaoui, B., et al., *Optimal Size of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia: A Combined Theoretical and Experimental Study*. Advanced functional Materials 21, 4573-4581, 2011.
- [67] Pianciola, B. N., Lima, E., Troiani, H. E., Nagamine, L. C. C. M., Cohen, R., and Zysler, R. D., *Size and surface effects in the magnetic order of CoFe_2O_4 nanoparticles*. J. Magn. Magn. Mater. 377, 44-51, 2015.
- [68] Sawatzky, G. A., Van Der Woude, F., and Morrish, A. H. *Recoilless-fraction ratios for Fe 57 in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet*. Physical Review, 183(2), 383, 1969.
- [69] Fardis, M., et al. *Structural, static and dynamic magnetic properties of dextran coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles studied by ^{57}Fe NMR, Mössbauer, TEM and magnetization measurements*. Journal of Physics: Condensed Matter 24(15), 156001, 2012.
- [70] Nagar, H., et al. *Mössbauer spectroscopic investigations of nanophase iron oxides synthesized by thermal plasma route*. Materials Characterization Materials 59(9), 1215-1220, 2008.
- [71] Verveka, M., et al. *Distribution of cations in nanosize and bulk Co-Zn ferrites*. Nanotechnology 22, 345701, 2011.
- [72] Carrey, J., Mehdaoui, B. and Respaud, M., *Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization*. J. Appl. Phys. 109, 083921, 2011.

- [73] Lavorato, G. C., *et al.* *Origin and shell-driven optimization of the heating power in core/shell bimagnetic nanoparticles.* ACS Applied Nano Materials 3(2), 1755-1765, 2020.
- [74] Skomski, R. and Coey, J. M., *Giant energy product in nanostructured two-phase magnets.* Physical Review B 48(21), 812-816, 1993.
- [75] Kneller, E. F., and Hawig, R., *the exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets.* IEEE Trans. Magn. 27, 3560-3588, 1991.
- [76] Arelaro, A. D., *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas.* Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2008.
- [77] Mamiya, H., *et al.*, *Estimation of Magnetic Anisotropy of Individual Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia.* ACS Nano 14, 8421-8432, 2020.
- [78] Torres, T. E., *et al.*, *The relevance of brownian relaxation as power absorption mechanism in Magnetic Hyperthermia.* Scientific Report 9, 3992, 2019.
- [79] Silva, F. G., *et al.*, *Exchange-bias and magnetic anisotropy fields in core-shell ferrite nanoparticles.* Scientific Reports 11, 5474, 2021.
- [80] Mamiya, H., *Recent Advances in Understanding Magnetic Nanoparticles in AC Magnetic Fields and Optimal Design for Targeted Hyperthermia.* Journal of Nanomaterials 2013, 2013.
- [81] Batlle, X., and Labarta, A., *Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties.* J. Phys. D: Appl. Phys. 35 201, R15-R42, 2002.
- [82] Dormann, J. L., Fiorani, D., and Tronc, E., *On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results.* J. Magn. Magn. Mater. 202, 251-267, 1999.
- [83] García-Otero, J., Porto, M., Rivas, J. and Bunde, A., *Influence of Dipolar Interaction on Magnetic Properties of Ultrafine Ferromagnetic Particles.* Physical Review Letters 84(1), 167-170, 2000.
- [84] Sadat, M. E., *et al.*, *Effect of spatial confinement on magnetic hyperthermia via dipolar interactions in Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications.* Materials Science and Engineering C 42, 52-63, 2014.

- [85] Hergt, R., *et al.*, *Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia*. J. Phys.: Condens. Matter 20, 385214, 2008.
- [86] Lavorato, G. C., *et al.*, *Tuning the coercivity and exchange bias by controlling the interface coupling in bimagnetic core/shell nanoparticles*. Nanoscale 9, 10240, 2017.
- [87] Ferrari, E. F., da Silva, F. C. S. and Knobel, M., *Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys*. Phys. Rev. B 56(10), 6086-6093, 1997.
- [88] Papaefthymiou, G. C., *Nanoparticle Magnetism*. Nano Today 4(5), 438-447, 2009.
- [89] Guimarães, A. P., *Principles of Nanomagnetism*. Springer, second edition, 2009.
- [90] Bajorek, A., *et al.*, *Microstructural and magnetic characterization of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite nanoparticles*. J. Phys. and Chem. Solids 129, 1-21, 2019.
- [91] Chinnasamy, C. N., Jeyadevan, B., Shinoda, K. and Tohji, K., *Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed $CoFe_2O_4$ nanoparticles*. Appl. Phys. Lett. 83, 2862, 2003.
- [92] S. Shtrikman, E.P. Wohlfarth, *The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses*. Physics Letters A 85(8-9), 467-470, 1981.